



**UNIVERSIDADE DE ÉVORA**

ESCOLA DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA

Departamento de Química

***Estudo das características de pós de tântalo aplicados na  
produção de condensadores de tântalo***

Orientadora: Prof<sup>a</sup> Doutora Maria Manuela Lopes Ribeiro Carrott

Co- orientadora : Engenheira Ana Cristina Fonseca Tomás

Vânia Isabel Pouca Roupa Marques

Dissertação para obtenção do grau de Mestre em Química

2012





**UNIVERSIDADE DE ÉVORA**

ESCOLA DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA

Departamento de Química

***Estudo das características de pós de tântalo aplicados na  
produção de condensadores de tântalo***

Dissertação realizada sob a orientação da Prof<sup>a</sup>  
Doutora Maria Manuela Lopes Ribeiro Carrott  
e da Engenheira Ana Cristina Fonseca Tomás,  
apresentado na Universidade de Évora, para  
obtenção do grau de Mestre em Química

Vânia Isabel Pouca Roupa Marques

2012



## Agradecimentos

Em primeiro lugar gostaria de agradecer aos meus pais pelo incentivo, apoio e ajuda que me deram em todo o decorrer deste Mestrado assim como neste projeto de Dissertação. Ao meu namorado também porque nunca me deixou desistir e me ajudou em todos os momentos mais complicados deste trabalho e também aos seus pais.

Gostaria de agradecer à Professora Doutora Manuela Ribeiro Carrott, porque ao longo deste trabalho foi uma pessoa incansável a ajudar-me deixando muitas vezes coisas de lado para estar comigo e sem ela este projeto de dissertação não teria sido tão possível, gostaria de lhe agradecer pois os conceitos e conselhos que me ensinou fizeram-me crescer tanto como pessoa como profissional, agradeço-lhe também pela sua compreensão e paciência para mim em todas as etapas deste trabalho.

Gostaria de agradecer à engenheira Ana Tomás, da empresa KEMET, pois foi uma pessoa muito importante neste trabalho. Agradeço também aos colegas da KEMET que trabalharam para que as minhas amostras estivessem prontas no decorrer do trabalho.

Gostaria de agradecer também à Empresa KEMET Electronics Portugal por me ceder o material com o qual foi possível desenvolver o presente trabalho.

Por último mas não menos importante gostaria de agradecer a todos os membros (professores e não professores) do grupo de Química de Superfícies e Materiais da Universidade de Évora pois de uma forma ou de outra me ajudaram com equipamentos, dicas e conselhos que deram no desenvolver do trabalho.

Não sei se me esqueci de alguém no entanto se tal acontecer peço desculpa pois está na minha consideração.

Um muito obrigado a todas as pessoas que me acompanharam neste processo tão importante para mim.

Obrigada

Vânia Marques



## Resumo

### ***Estudo das características de pós de tântalo aplicados na produção de condensadores de tântalo***

Nesta Dissertação apresenta-se o estudo das características de pós de tântalo utilizados na empresa KEMET. Foram considerados cinco pós de tântalo e amostras de etapas intermédias na produção dos condensadores, nomeadamente após: prensagem com três densidades de prensagem; sinterização a três temperaturas e formação de dielétrico.

Em todos os materiais se verificou, por difração de raios X, tântalo com célula unitária cúbica de corpo centrado e aumento da aresta da célula unitária por sinterização às elevadas temperaturas.

Os resultados de adsorção de azoto e de cripton, a 77K, foram analisados pelo método BET (Brunauer, Emmett e Teller) obtendo-se valores reduzidos de área superficial específica ( $<0,5 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ). Pelo método  $\alpha_s$  (de Sing) verificou-se microporosidade num dos pós e após prensagem, e mesoporosidade após a etapa de sinterização.

Verificou-se uma diminuição acentuada da densidade por picnometria de hélio, após formação de dielétrico, indicando a existência de espaços vazios fechados para o exterior, mas permanecendo mesoporosidade.

A caracterização elétrica permitiu determinar carga específica, corrente residual e força de tração.

## Abstract

### ***Study of the characteristics of tantalum powders applied in the production of tantalum capacitors***

In this Dissertation the study of the characteristics of tantalum powders used by the company KEMET is presented. Five tantalum powders, and samples of intermediate stages in the production of capacitors, were considered, namely after: pressing with three different pressing densities; sintering at three different temperatures and dielectric forming.

In all the materials, X ray diffraction indicated tantalum with body centred unit cell and increase of the unit cell parameter by sintering at the high temperatures considered.

The results of adsorption of nitrogen and of krypton at 77K were analyzed by the BET method and, in all cases, low values of specific surface area ( $<0,5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) were obtained. By the  $\alpha_s$  method microporosity was found in one of the powders and after the pressing step, and mesoporosity formation after the sintering step.

There was a marked decrease in density, as determined by helium pycnometry, after the dielectric forming step, indicating the existence of voids closed to the exterior, but mesopores remained.

The electrical characterization allowed the determination of properties such as specific charge, residual current and pull strength.



## Abreviaturas e Símbolos

A – área dos eletrodos

$A_s$  (BET) – área superficial específica obtida pelo método BET

$A_s^{ref}$  – área superficial específica da referência

$A_s(\alpha_s)$  – área superficial específica total obtida pelo método  $\alpha_s$

a - parâmetro da célula unitária

$a_m$  - área efetiva ocupada por uma molécula de adsorvato na monocamada

b – ordenada na origem de uma reta

C- capacitância

CA – corrente Alternada

C(BET) – parâmetro da equação BET

CC – corrente Contínua

CN – capacitância nominal

CV – produto da capacitância e voltagem de um condensador

d – espessura do dielétrico

DF – fator de dissipação

$d_{hkl}$  – distância entre os planos paralelos, com índices de Miller (hkl), da rede cristalina

$dV/dt$  – taxa de variação instantânea de voltagem

DRX – difração de raios X

E – energia armazenada no campo elétrico

f – frequência

FT – força de tração

h,k,l – índices de Miller

i – corrente instantânea

$I_r$  – corrente residual

j – unidade imaginária

k – constante dielétrica

L – indutância

M - massa molar

n – número de entidades por célula unitária

n – ordem de difração

$N_A$  – constante de Avogadro

$n_{ads}$  – quantidade de adsorvato por grama de adsorvente

$n_m$  – capacidade da monocamada

$p$  – pressão de equilíbrio  
 $p^{\circ}$  - pressão de saturação do adsorvido à temperatura de trabalho  
 $p/p^{\circ}$  - pressão relativa  
 $Q$  - carga de um condensador  
 $Q_{\text{esp}}$  – carga específica  
 $R_P$  – resistência em paralelo  
 $R_{SE}$  – resistência em série equivalente  
 $V$  – volume da célula unitária  
 $V_N$  – tolerância nominal  
 $V_{op}$  – tensão de operação  
 $V_R$  – voltagem nominal do condensador  
 $V_p$  - volume de poros  
 $X_C$  – reatância capacitiva  
 $X_L$  – reatância indutiva  
 $Z$  – impedância  
 $V$  – tensão  
 $\epsilon_0$  - permissividade do vácuo  
 $\epsilon_r$  - constante dielétrica (permissividade relativa)  
 $\lambda$  – comprimento de onda  
 $\rho$  – densidade do material  
 $\theta$  – ângulo de Bragg

## Índice

Agradecimentos	i
Resumo	iii
Abstract	iv
Abreviaturas e Símbolos	v
Índice	vii
Índice de Figuras	ix
Índice de Tabelas	xiii

1. Introdução	1
1.1 Condensador elétrico	3
1.2 História do condensador	3
1.3 Conceito e funcionamento	5
1.4 Parâmetros principais de condensadores	6
1.5 Tipos de condensadores	10
2. Condensadores de tântalo	13
2.1 Propriedades do tântalo	15
2.2 Produção do pó de tântalo	16
2.3 Impurezas	17
2.4 Condensadores electrolíticos de tântalo	17
2.5 Etapas de formação de um condensador de tântalo	21
2.6 KEMET e enquadramento do trabalho	26
3. Fundamentos teóricos de métodos de caracterização	29
3.1 Difração de raios X	31
3.2 Adsorção a partir da fase gasosa	35
3.2.1 Definições gerais	35
3.2.2 Isotérmicas de adsorção	36
3.2.3 Análise de isotérmicas de adsorção	38
3.2.3.1 A teoria de Brunauer – Emmett – Teller e o método BET	38
3.2.3.2 O método comparativo $\alpha_s$	39
3.3 Picnometria de hélio	42

4. Materiais e métodos	43
4.1 Apresentação dos materiais	45
4.2 Caracterização dos materiais	46
4.2.1 Difração de raios X	46
4.2.2 Adsorção de azoto a 77K	47
4.2.3 Adsorção de cripton a 77K	48
4.2.4 Picnometria de hélio	48
5. Resultados e Discussão	49
5.1 Caracterização por difração de raios X	51
5.1.1 Pós de tântalo iniciais	41
5.1.2 Materiais após a etapa de prensagem	56
5.1.3 Materiais após a etapa de sinterização	59
5.1.4 Materiais após a etapa de formação de dielétrico	67
5.2 Caracterização por adsorção de azoto a 77K	69
5.2.1 Pós de tântalo iniciais	69
5.2.2 Materiais após a etapa de prensagem	74
5.2.3 Materiais após a etapa de sinterização	76
5.2.4 Materiais após a etapa de formação de dielétrico	84
5.3 Caracterização por adsorção de cripton a 77K	89
5.4 Caracterização por picnometria de hélio	93
5.5 Caracterização elétrica	95
6. Conclusões	109
Apêndice A Resultados de análise de difratogramas de raios X	113
Apêndice B Resultados de medições de caracterização elétrica	123
Referências	127

## Índice de Figuras

<b>Fig. 1</b> – Representação da Garrafa de Leyden inicial (adaptado de [4]).	4
<b>Fig. 2</b> – Representação da Garrafa de Leyden desmontável (adaptado de [5]).	4
<b>Fig. 3</b> - Representação simples de um condensador (adaptado de [6]).	5
<b>Fig. 4</b> - Modelo simplificado de um condensador real (adaptado de [7]).	7
<b>Fig. 5</b> - Exemplos de condensadores electrostáticos: (a) condensador de cerâmica; (b) condensador de mica (adaptados de [15, 16]).	11
<b>Fig. 6</b> – Exemplos de condensadores eletrolíticos: (a) condensador eletrolítico de tântalo; (b) condensador eletrolítico de alumínio (adaptados de [17, 18]).	11
<b>Fig. 7</b> - Representação de condensador eletroquímico (adaptado de [19]).	11
<b>Fig. 8</b> – Tântalo (adaptado de [24]).	15
<b>Fig. 9</b> – Sistema de montagem para produção do pó de tântalo [21].	17
<b>Fig. 10</b> – Modelo esquemático de um condensador eletrolítico de tântalo (adaptado de [34]).	18
<b>Fig. 11</b> - Morfologia do pó de tântalo (adaptado de [33]).	19
<b>Fig. 12</b> - Fotografia de microscopia eletrônica de varrimento (SEM) de pós de tântalo com diferentes CV (adaptado de [33]).	19
<b>Fig. 13</b> – Relação entre a morfologia do pó de tântalo e a área superficial (adaptado de [35]).	20
<b>Fig. 14</b> – Gama de cores da interface do dielétrico tendo em conta a voltagem aplicada (adaptado de [38]).	20
<b>Fig. 15</b> – Fotografias de SEM de pó de tântalo: (a) prensado; (b) sinterizado e (c) com dielétrico formado em tântalo (adaptado de [33]).	22
<b>Fig. 16</b> – Representação do processo de anodização (adaptado de [10]).	23
<b>Fig. 17</b> - Esquema de isolamento das impurezas (adaptado de [33]).	24
<b>Fig. 18</b> – Fotografia de SEM da formação do cátodo (adaptado de [33]).	24
<b>Fig. 19</b> – Representação esquemática: (a) das camadas externas de um condensador; (b) da ligação aos terminais (adaptado de [10]).	25
<b>Fig. 20</b> – Representação esquemática de tubo de raios X (adaptado de [43]).	32

<b>Fig. 21</b> – Exemplo de espectro de emissão de raios X (adaptado de [43]).	32
<b>Fig. 22</b> – Esquema simplificado para ilustrar a derivação da lei de Bragg (adaptado de [44]).	33
<b>Fig. 23</b> - Tipos de isotérmicas de adsorção de acordo com a classificação da IUPAC (adaptado de [52]).	37
<b>Fig. 24</b> – Representações $t$ ou $\alpha_s$ hipotéticas para (a) materiais não porosos, (b) materiais microporosos e (c) materiais mesoporosos (adaptado de [53]).	41
<b>Fig. 25</b> – Fotografias de amostras representativas de (a) pó de tântalo original, (b) após prensagem, (c) após sinterização e (d) após formação do dielétrico.	45
<b>Fig. 26</b> - Difratomogramas de raios X obtidos para os pós de tântalo iniciais.	51
<b>Fig. 27</b> - Difratomogramas de raios X obtidos para os pós de tântalo iniciais, e para Ta1 e Ta4 após desgaseificação a 120 °C, sendo estes assinalados com*.	52
<b>Fig. 28</b> - Difratomogramas de raios X das amostras de Ta2A, Ta2B e Ta2C (Ta2 após a etapa de prensagem) na forma de peça e após serem moídas num almofariz de ágata, sendo assinaladas por # acrescentado à designação da amostra.	57
<b>Fig. 29</b> - Difratomogramas de raios X das amostras de Ta1 após a etapa de sinterização.	60
<b>Fig. 30</b> - Difratomogramas de raios X das amostras de Ta2 após a etapa de sinterização.	61
<b>Fig. 31</b> - Difratomogramas de raios X das amostras de Ta3 após a etapa de sinterização.	62
<b>Fig. 32</b> - Difratomogramas de raios X das amostras de Ta4 após a etapa de sinterização.	63
<b>Fig. 33</b> - Difractogramas de raios X das amostras de Ta5 após a etapa de sinterização.	64
<b>Fig. 34</b> - Difratomogramas de raios X de materiais obtidos após a etapa de formação de dielétrico.	68
<b>Fig. 35</b> – Isotérmicas de adsorção de azoto a 77K para os pós de tântalo iniciais (a) Ta1, (b) Ta2, (c) Ta3, (d) Ta4 e (e) Ta5.	70
<b>Fig. 36</b> - Representação BET dos dados de adsorção de azoto a 77K obtidos para os pós de tântalo iniciais (a) Ta1, (b) Ta2, (c) Ta3, (d) Ta4 e (e) Ta5.	71
<b>Fig. 37</b> – Representações $\alpha_s$ das isotérmicas de adsorção de azoto a 77K, em pós de tântalo iniciais (a) Ta1, (b) Ta3, (c) Ta4 e (d) Ta5, usando como referência a isotérmica reduzida, na forma $\alpha_s$ , obtida para Ta2.	72
<b>Fig. 38</b> – Isotérmicas de adsorção de azoto a 77K nos materiais após a etapa de prensagem; (a) Ta2A, (b) Ta2B e (c) Ta2C.	74

<b>Fig. 39</b> – Representações $\alpha_s$ das isotérmicas de adsorção de azoto a 77K em materiais após prensagem (a) Ta2A, (b) Ta2B e (c) Ta2C, usando como referência a isotérmica reduzida, na forma $\alpha_s$ , obtida para Ta2.	75
<b>Fig. 40</b> – (a) Isotérmicas de adsorção de azoto a 77K nos materiais após a etapa de sinterização de Ta1, e (b) respectivas representações $\alpha_s$ usando como referência a isotérmica reduzida, na forma $\alpha_s$ , obtida para Ta2.	78
<b>Fig. 41</b> – (a) Isotérmicas de adsorção de azoto a 77K nos materiais após a etapa de sinterização de Ta2, e (b) respectivas representações $\alpha_s$ usando como referência a isotérmica reduzida, na forma $\alpha_s$ , obtida para Ta2.	78
<b>Fig. 42</b> – (a) Isotérmicas de adsorção de azoto a 77K nos materiais após a etapa de sinterização de Ta3, e (b) respectivas representações $\alpha_s$ usando como referência a isotérmica reduzida, na forma $\alpha_s$ , obtida para Ta2.	79
<b>Fig. 43</b> – (a) Isotérmicas de adsorção de azoto a 77K nos materiais após a etapa de sinterização às três temperaturas consideradas (1480, 1540 e 1600 °C) de Ta4 à mesma densidade de prensagem, e (b) respectivas representações $\alpha_s$ usando como referência a isotérmica reduzida, na forma $\alpha_s$ , obtida para Ta2.	80
<b>Fig. 44</b> – (a) Isotérmicas de adsorção de azoto a 77K nos materiais após a etapa de sinterização a 1600 °C de Ta4 e a três densidades de prensagem, e (b) respectivas representações $\alpha_s$ usando como referência a isotérmica reduzida, na forma $\alpha_s$ , obtida para Ta2.	80
<b>Fig. 45</b> – (a) Isotérmicas de adsorção de azoto a 77K nos materiais após a etapa de sinterização de Ta5, e (b) respectivas representações $\alpha_s$ usando como referência a isotérmica reduzida, na forma $\alpha_s$ , obtida para Ta2.	82
<b>Fig. 46</b> – (a) Isotérmicas de adsorção de azoto a 77K nos materiais após a etapa de formação de dielétrico de Ta1, e (b) respectivas representações $\alpha_s$ usando como referência a isotérmica reduzida, na forma $\alpha_s$ , obtida para Ta2.	86
<b>Fig. 47</b> – (a) Isotérmicas de adsorção de azoto a 77K nos materiais após a etapa de formação de dielétrico de Ta2, e (b) respectivas representações $\alpha_s$ usando como referência a isotérmica reduzida, na forma $\alpha_s$ , obtida para Ta2.	86
<b>Fig. 48</b> – (a) Isotérmicas de adsorção de azoto a 77K nos materiais após a etapa de formação de dielétrico de Ta3, e (b) respectivas representações $\alpha_s$ usando como referência a isotérmica reduzida, na forma $\alpha_s$ , obtida para Ta2.	87
<b>Fig. 49</b> – (a) Isotérmicas de adsorção de azoto a 77K nos materiais após a etapa de formação de dielétrico de Ta4, e (b) respectivas representações $\alpha_s$ usando como referência a isotérmica reduzida, na forma $\alpha_s$ , obtida para Ta2.	87
<b>Fig. 50</b> – (a) Isotérmicas de adsorção de azoto a 77K nos materiais após a etapa de formação de dielétrico de Ta5, e (b) respectivas representações $\alpha_s$ usando como referência a isotérmica reduzida, na forma $\alpha_s$ , obtida para Ta2.	88
<b>Fig. 51</b> – Isotérmica de adsorção de cripton a 77K (a) e representação BET (b) para	

Ta5.	89
<b>Fig. 52</b> – Isotérmica de adsorção de cripton a 77K (a) e representação BET (b) para Ta2C.	89
<b>Fig. 53</b> - Isotérmicas de adsorção de cripton a 77K para (a) Ta4AT1, (b) Ta4CT1 e (c) Ta5BT1.	89
<b>Fig. 54</b> – Representações BET para (a) Ta4AT1, (b) Ta4CT1 e (c) Ta5BT1.	90
<b>Fig. 55</b> – Isotérmica de adsorção de cripton a 77K (a) e representação BET (b) para Ta4CT1D.	91
<b>Fig. 56</b> – Representação da carga específica em função da temperatura de sinterização para três densidade de prensagem para todos os pós de tântalo usando: (a) 100V de teste molhado; (b) 150V de teste molhado.	97
<b>Fig. 57</b> – Representação de $\text{IrQ}^{-1}$ em função da temperatura de sinterização para três densidade de prensagem para todos os pós de tântalo usando: (a) 100V de teste molhado; (b) 150V de teste molhado.	99
<b>Fig. 58</b> - Representação da força de tração em função da temperatura de sinterização para três densidades de prensagem para todos os pós de tântalo usando: (a) 100V de teste molhado; (b) 150V de teste molhado.	101
<b>Fig. 59</b> – Representação da carga específica e $\text{IrQ}^{-1}$ em função das densidades e temperaturas de sinterização para Ta1: (a) carga específica para 100V de teste molhado; (b) $\text{IrQ}^{-1}$ para 100V de teste molhado; (c) carga específica para 150V de teste molhado e (d) $\text{IrQ}^{-1}$ para 150V de teste molhado.	102
<b>Fig. 60</b> – Representação da carga específica e $\text{IrQ}^{-1}$ em função das densidades de prensagem e temperaturas de sinterização para Ta2: (a) carga específica para 100V de teste molhado; (b) $\text{IrQ}^{-1}$ para 100V de teste molhado; (c) carga específica para 150V de teste molhado e (d) $\text{IrQ}^{-1}$ para 150V de teste molhado.	103
<b>Fig. 61</b> – Representação da carga específica e $\text{IrQ}^{-1}$ em função das densidades de prensagem e temperaturas de sinterização para Ta3: (a) carga específica para 100V de teste molhado; (b) $\text{IrQ}^{-1}$ para 100V de teste molhado; (c) carga específica para 150V de teste molhado e (d) $\text{IrQ}^{-1}$ para 150V de teste molhado.	104
<b>Fig. 62</b> – Representação da carga específica e $\text{IrQ}^{-1}$ em função das densidades de prensagem e temperaturas de sinterização para Ta4: (a) carga específica para 100V de teste molhado; (b) $\text{IrQ}^{-1}$ para 100V de teste molhado; (c) carga específica para 150V de teste molhado e (d) $\text{IrQ}^{-1}$ para 150V de teste molhado.	105
<b>Fig. 63</b> - Representação da carga específica e $\text{IrQ}^{-1}$ em função das densidades de prensagem e temperaturas de sinterização para Ta5: (a) carga específica para 100V de teste molhado; (b) $\text{IrQ}^{-1}$ para 100V de teste molhado; (c) carga específica para 150V de teste molhado e (d) $\text{IrQ}^{-1}$ para 150V de teste molhado.	106



## Índice de Tabelas

<b>Tabela 5.1.</b> Parâmetros da célula unitária, obtidos por difração de raios X, para as amostras de pós de tântalo iniciais e após serem moídas num moinho de bolas ou almofariz de ágata (assinaladas por #).	54
<b>Tabela 5.2.</b> Parâmetros da célula unitária, obtidos por difração de raios X, para as amostras de Ta2A, Ta2B e Ta2C na forma de peça e após serem moídas num almofariz de ágata (assinaladas por #).	58
<b>Tabela 5.3.</b> Parâmetros da célula unitária, obtidos por difração de raios X, para as amostras de Ta1 após a etapa de sinterização.	65
<b>Tabela 5.4.</b> Parâmetros da célula unitária, obtidos por difração de raios X, para as amostras de Ta2 após a etapa de sinterização.	65
<b>Tabela 5.5.</b> Parâmetros da célula unitária, obtidos por difração de raios X, para as amostras de Ta3 após a etapa de sinterização.	65
<b>Tabela 5.6.</b> Parâmetros da célula unitária, obtidos por difração de raios X, para as amostras de Ta4 após a etapa de sinterização.	66
<b>Tabela 5.7.</b> Parâmetros da célula unitária, obtidos por difração de raios X, para as amostras de Ta5 após a etapa de sinterização.	66
<b>Tabela 5.8.</b> Resultados da aplicação do método BET e do método $\alpha_s$ às isotérmicas de adsorção de azoto a 77K em amostras de pós de tântalo iniciais.	73
<b>Tabela 5.9.</b> Resultados da aplicação do método BET e do método $\alpha_s$ às isotérmicas de adsorção de azoto a 77K em amostras após a etapa de prensagem.	76
<b>Tabela 5.10.</b> Resultados da aplicação do método BET e do método $\alpha_s$ às isotérmicas de adsorção de azoto a 77K em amostras após a etapa de sinterização.	85
<b>Tabela 5.11.</b> Resultados da aplicação do método BET e do método $\alpha_s$ às isotérmicas de adsorção de azoto a 77K em amostras após a etapa de formação de dielétrico.	88
<b>Tabela 5.12.</b> Resultados da aplicação do método BET à adsorção de cripton a 77K.	92
<b>Tabela 5.13.</b> Valores de densidade obtidos por picnometria de hélio e a partir dos resultados de DRX (picos do tântalo) para amostras de pós de tântalo iniciais, após prensagem, após sinterização e após formação de dielétrico.	94
<b>Tabela 5.14.</b> Valores de níveis dos fatores utilizados na caracterização eléctrica assim como número de respetivos ensaios a aplicar.	96



# 1. Introdução



## **1.1 Condensador elétrico**

De um modo geral, um condensador é um dispositivo eletrônico passivo constituído por dois condutores que estão separados entre si por um dielétrico, material que deve ser isolante, tendo o condensador a capacidade de armazenar cargas elétricas. A respetiva carga elétrica é armazenada na superfície das placas, no limite que apresentam em relação ao dielétrico [1 - 3].

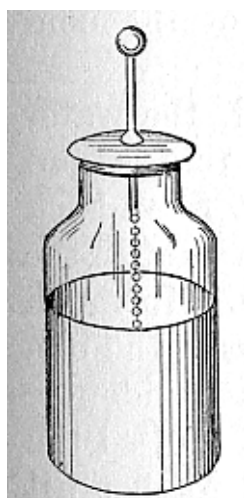
Quando é estabelecida uma diferença de potencial entre os condutores é criado também um campo elétrico no material dielétrico, armazenando assim energia elétrica e produzindo força mecânica entre as duas placas. Este efeito verifica-se mais elevado entre condutores largos e achatados que se encontrem separados por uma distância curta [1].

## **1.2 História do condensador**

O cientista Ewald Georg Von Kleist, em 1745, descobriu ser possível o armazenamento de carga por meio de um gerador electrostático de alta tensão, um jarro e um volume de água. É realizada a ligação entre o gerador e a água tendo como condutor o jarro. No decorrer da experiência os condutores eram a sua mão assim como a água, e o jarro assumia a função de dielétrico, neste decorrer Von Kleist verificou ainda que depois de retirar o gerador o toque no fio libertava ainda uma faísca forte.

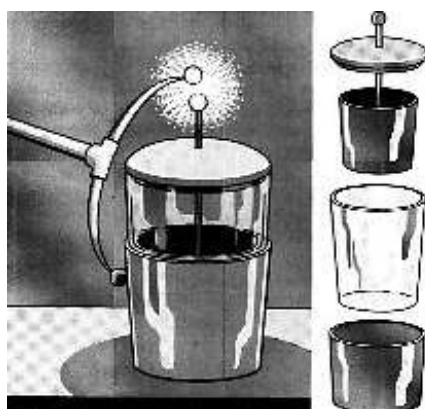
Após a experiência de Von Kleist, surge um ano depois, um condensador bastante semelhante ao anterior por Peter van Musschenbroek, denominado de Garrafa de Leyden [1]. A constituição inicial era uma garrafa de vidro preenchida com água e tapada com uma rolha perfurada que apresentava uma haste metálica que estava em contacto com a água, como pode ser visto mediante a fig. 1.

Na experiência desenvolvida por Von Kleist quando a garrafa estava na mão do operador e a haste metálica que estava na respetiva rolha era colocada em contacto com o terminal do gerador electrostático era possível verificar uma grande acumulação de carga elétrica nas paredes da garrafa apresentando polaridades distintas no interior e exterior. Se o operador tocasse na haste metálica com a mão oposta que segurava a garrafa sentia um choque elétrico bastante forte devido à descarga elétrica da garrafa. Por meio de várias experiências rapidamente se percebeu que a água no interior da garrafa não era necessária e que seria mais adequado cobrir as paredes internas e externas da garrafa com uma folha metálica que ficaria em contacto assim com a haste metálica, como evidenciado pela fig 2.



**Fig. 1** – Representação da Garrafa de Leyden inicial (adaptado de [4]).

Este tipo de descoberta foi um marco importante para melhor compreensão dos fenómenos elétricos, pois conduziu a um armazenamento mais eficiente e num pequeno espaço de cargas elétricas (uma garrafa de Leyden armazena tanta carga elétrica como uma esfera de 2m de diâmetro, para o mesmo valor de tensão). A descoberta da garrafa de Leyden foi muito importante para a história de condensadores utilizados na atualidade e a sua evolução remete para os condensadores atuais, tão importantes em eletricidade e eletrónica dos dias de hoje [1,4].



**Fig. 2** – Representação da Garrafa de Leyden desmontável (adaptado de [5]).

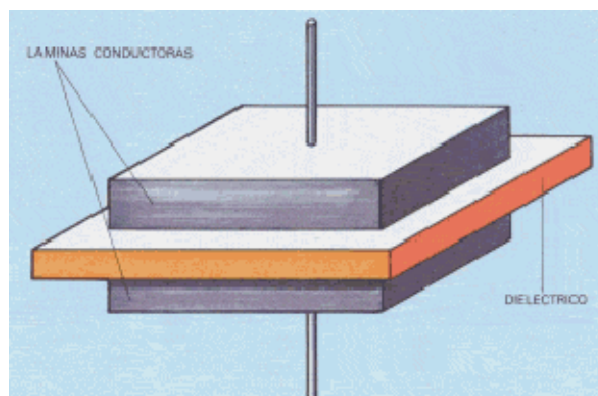
### 1.3 Conceito e funcionamento

Um condensador denominado por “ideal” é caracterizado apenas por um valor, constante, a capacitância, medida em Farad, sendo esta definida como a razão entre a carga elétrica de cada um dos respectivos condutores e a diferença de potencial entre os mesmos. Este dispositivo é formado por dois condutores intermediados por uma região não condutora que é designada por dielétrico como visível pela fig. 3. Presume-se que um condensador seja autolimitado e isolado de forma a não receber influências ou cargas de campos elétricos externos.

Neste tipo de dispositivos, os condutores apresentam cargas opostas de igual intensidade na sua superfície e o dielétrico um campo elétrico. Este dispositivo é também considerado um dispositivo bastante geral de campos elétricos dentro de circuitos elétricos.

A carga num condensador produz um campo elétrico cuja intensidade é diretamente proporcional à quantidade de carga, e o campo elétrico produz um potencial que é diretamente proporcional à intensidade do campo, como tal a carga e o potencial são diretamente proporcionais, podendo ser verificado por:

$$Q = CV \quad (1.1)$$



**Fig. 3** - Representação simples de um condensador (adaptado de [6]).

A constante dessa proporcionalidade direta é denominada de capacitância do condensador. Esta característica é definida como a razão entre as cargas (Q) negativa e positiva de cada condutor (por meio da aplicação de uma diferença de potencial aplicada aos dois condutores, verifica-se que um dos condutores apresenta carga positiva enquanto que o outro carga negativa) e a tensão (V), entre eles podendo ser esta relação evidenciada por:

$$\text{Capacidade} = \frac{\text{carga num dos condensadores}}{\text{diferença de potencial entre os condutores}} \quad (1.2)$$

ou,

$$C = \frac{Q}{V} \quad (1.3)$$

onde Q é a carga de cada condutor em Coulomb (C), C a capacitância em Farad (F) e V a tensão em Volt (V). A acumulação de carga de um condensador pode afetá-lo a nível mecânico fazendo variar a capacitância. Um condensador tem uma elevada capacitância se for capaz de armazenar uma elevada quantidade de carga para um baixo potencial. Na prática, o dielétrico pode deixar passar uma pequena quantidade de corrente, denominada de corrente de fuga, e os condutores com base nesta corrente de fuga introduzem uma resistência em série equivalente (RSE). O material dielétrico possui um limite de força do campo elétrico que resulta numa tensão de quebra (a tensão para o tornar eletricamente condutor).

Os condensadores são utilizados de forma generalizada em circuitos elétricos de modo a bloquear o fluxo de corrente contínua (CC) e deixar ao mesmo tempo passar a corrente alterna (CA). Servem também para bloquear interferências, tornar mais regular a corrente fornecida por fontes de alimentação, e para muitas outras funções [1 – 3].

#### 1.4 Parâmetros principais de condensadores

Existem vários parâmetros de condensadores como se apresenta em seguida.

**Capacitância Nominal (CN)** - É o valor de capacitância pelo qual o condensador é denominado e para o qual foi fabricado. O valor real da capacitância pode apresentar um desvio em relação ao valor nominal.



**Tolerância** – a tolerância é uma faixa de variação admissível para a capacitância que o condensador realmente apresenta. O valor da Tolerância pode ser expresso em valor percentual da capacitância nominal ou através de um intervalo de variação admissível da capacitância nominal.

**Tensão Nominal (VN)** - É a tensão contínua máxima que pode ser aplicada a um condensador, sem que ele se danifique.

**Tensão de Operação (Vop)** – É a tensão na qual o condensador trabalha sem reduzir sua vida útil. Este valor de tensão não deve ser superior à tensão nominal do condensador.

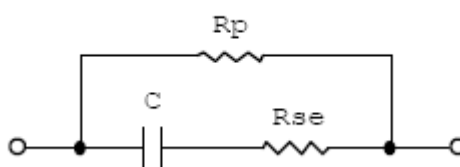
**Tensão de Pico (Vp)** - É a tensão máxima que pode ser aplicada num condensador, por curtos períodos de tempo, até 5 vezes por minuto, durante 1 hora.

**Resistência Paralela (RP)** - O material dielétrico inserido entre as placas de um condensador, pode ser definido como uma resistência de altíssimo valor ôhmico. A existência dessa resistência é comprovada pelo fato de um condensador, uma vez carregado, não conservar a sua carga indefinidamente.

**Resistência em Série Equivalente – (SER)-** A resistência em série equivalente é formada pelas resistências das placas, resistências de contato dos terminais com as placas e as resistências dos próprios terminais do condensador. O circuito equivalente simplificado de um condensador é apresentado na fig. 4.

**Corrente de Fuga** - É o fluxo de corrente através do dielétrico. Uma corrente de fuga de valor pequeno indica um dielétrico de boa qualidade.

**Temperatura característica** – A temperatura de operação, temperatura à qual o condensador está submetido, geralmente influencia o valor da sua capacitância. Normalmente, com o aumento da temperatura de operação, a capacitância tende a aumentar.



**Fig. 4** - Modelo simplificado de um condensador real (adaptado de [7]).

O comportamento da capacitância em relação à temperatura é especificado, pelo fabricante, nas características de temperatura do condensador [7].

A capacidade que estes dispositivos têm de armazenar energia elétrica sob a forma de um campo eletrostático é traduzida pela capacitância. Segundo o Sistema Internacional de Unidades (SI), um condensador tem a capacitância de um Farad (F) quando um Coulomb (C) de carga causa uma diferença de potencial de um Volt (V) entre as placas, o que significa que  $1F = 1 \text{ CV}^{-1}$ . O Farad é uma unidade de medida considerada muito grande para circuitos práticos, por isso, são utilizados valores de capacitâncias expressos em  $\mu\text{F}$ , ( $1\mu\text{F}=10^{-6} \text{ F}$ ),  $\text{nF}$  ( $1\text{nF}=10^{-9} \text{ F}$ ) ou  $\text{pF}$  ( $1\text{pF}=10^{-12} \text{ F}$ ). A capacitância de um condensador de placas paralelas constituído por dois eléctrodos planos idênticos de área  $A$  separados à distância constante  $d$  é dada por:

$$C = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{A}{d} \quad (1.4)$$

onde,  $C$  é a capacitância em farad,  $\epsilon_0$  a permitividade do vácuo ou espaço livre e  $\epsilon_r$  é a constante dielétrica ou permitividade relativa do isolante utilizado [2,3,7,8]. A energia armazenada por um condensador, expressa em Joule (J), pode ser verificada na equação 1.5 [9]:

$$E = \frac{(C * V^2)}{2} \quad (1.5)$$

Os eletrões não passam diretamente através do dielétrico de uma placa do condensador para a outra. Quando uma tensão é aplicada a um condensador através de um circuito externo, a corrente flui para uma das placas, carregando-a, fluindo posteriormente na outra placa, carregando-a inversamente. De outro modo, quando a tensão que flui por um condensador muda, o condensador será carregado ou descarregado. A equação para corrente é dada por:

$$I = \frac{dQ}{dt} = C \frac{dV}{dt} \quad (1.6)$$

onde,  $I$  é a corrente que flui na direção convencional, e  $dV/dt$  é a derivada da tensão, em relação ao tempo.

No caso de uma tensão contínua (DC ou também designada CC) é encontrado o equilíbrio rapidamente, onde a carga das placas correspondem à tensão aplicada pela relação  $Q=CV$ , e nenhuma outra corrente poderá fluir pelo circuito. Logo, a corrente contínua (DC) não pode passar. Entretanto, podem ocorrer, correntes alternas (AC): cada mudança de tensão leva à carga ou descarga do condensador, permitindo desta forma que a corrente flua. A "resistência" de um condensador, sob regime AC, é conhecida como reatância capacitiva. Esta propriedade varia consoante varia a frequência do sinal AC.

A reatância capacitiva é dada por:

$$X_c = \frac{1}{2\pi fC} \quad (1.7)$$

onde,  $X_c$  é a reatância capacitiva, em Ohm;  $f$  a frequência do sinal AC, em Hertz (Hz) e  $C$  a capacitância em Farad (F).

O tempo de carga de um condensador é definido pela expressão:

$$t = R \times C \quad (1.8)$$

A impedância de um condensador é dada por:

$$Z = \frac{-j}{2\pi fC} \quad (1.9)$$

onde  $j$  é um número imaginário. Portanto, a impedância é o componente imaginário negativo da reatância capacitiva.

O aquecimento que é produzido em dispositivos práticos vem da resistência que não pode ser eliminada completamente. O termo RSE pode ser utilizado diretamente, mas verificou-se ser mais conveniente utilizar uma expressão chamado de fator de dissipação. "DF" é a razão entre a resistência e a reatância capacitiva.

$$DF = \frac{R}{X_c} \quad (1.10)$$

Uma resistência elevada, leva a um valor DF elevado, geralmente, sendo o condensador de qualidade inferior [10].

### 1.5 Tipos de condensadores

Existe uma variedade muito vasta de condensadores no mercado e cada um tem o seu conjunto de características e aplicações. Estes dispositivos podem ser classificados consoante o tipo de dielétrico que utiliza, podem ser também de capacitância fixa ou condensadores variáveis.

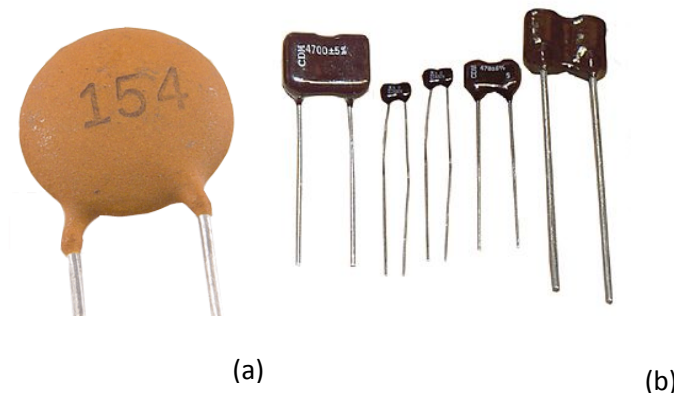
Tendo em conta apenas condensadores de capacitância fixa, estes podem dividir-se em três classes principais como: condensadores eletrostáticos (nível standard da capacitância), eletrolíticos (capacitância elevada) e eletroquímicos (supercondensadores).

Os condensadores eletrostáticos são dispositivos que não usam eletrólitos como dielétrico. O dielétrico é construído a partir de um material isolante independente, colocado entre as placas metálicas dos eléctrodos. De entre os tipos de condensadores eletrostáticos (fig. 5) podem referir-se o de filme, ar, mica, vidro, cerâmica, e vácuo.

Os condensadores eletrolíticos surgem quando um dos condutores é um composto químico, um eletrólito. Este tipo de condensadores baseia o seu princípio de funcionamento na criação de um dielétrico de espessura micrométrica diretamente na superfície de contacto entre dois materiais condutores. Podem também ser divididos em dois tipos gerais, condensadores eletrolíticos líquidos ou molhados (quando o eletrólito é líquido ou gel) ou condensadores eletrolíticos secos ou sólidos (quando o eletrólito é seco). Dentro da gama de condensadores eletrolíticos tanto secos como molhados podem ser encontradas duas classes muito importantes: os condensadores de tântalo e os condensadores de alumínio que podem ser observados na fig. 6.

Por último os condensadores eletroquímicos, exemplo visível na fig. 7, de dupla camada, que utilizam como dielétrico uma camada ultrafina de, por exemplo, aerogéis (devido a possuírem constante dielétrica assim como áreas superficiais elevadas), podendo ser o eletrólito nestes casos aquoso ou orgânico, sendo a energia armazenada na superfície do eléctrodo de camada dupla. Estes condensadores apresentam elevada energia por unidade de volume, com capacitâncias de milhares de Farad e apresentam um ciclo de vida quase ilimitado. Podem ainda ser encontrados os condensadores variáveis, que são condensadores

cuja capacitância pode variar mediante o deslocamento de um conjunto de peças metálicas em relação a outro conjunto que se mantém fixo [11-14].



**Fig. 5** – Exemplos de condensadores electrostáticos: (a) condensador de cerâmica; (b) condensador de mica (adaptados de [15, 16]).



**Fig. 6** – Exemplos de condensadores eletrolíticos: (a) condensador eletrolítico de tântalo; (b) condensador eletrolítico de alumínio (adaptados de [17, 18]).



**Fig.7-** Exemplo de condensador eletroquímico (adaptado de [19]).



## 2. Condensadores de tântalo





## 2.1 Propriedades do tântalo

O tântalo foi descoberto em 1802, contudo, este metal altamente versátil e refratário teve utilizações significativas apenas nos últimos 50 anos.

O tântalo é um metal que pertence ao grupo 5 da Tabela Periódica e que apresenta número atômico 73, tendo como vizinhos o háfnio e o tungstênio. É um material muito denso apresentando densidade de  $16,65 \text{ g cm}^{-3}$  a  $20^\circ\text{C}$ , tendo também elevadas temperaturas tanto de fusão como de ebulição. A sua configuração eletrônica é  $[\text{Xe}] 4f^{14}5d^36s^2$ , ou seja, apresenta a orbital 6s completa e apenas três elétrons na orbital d. A estrutura apresentada por este metal é cúbica de corpo centrado [20 - 23].

Geralmente, tem um filme de óxido na sua superfície que lhe confere cor azulada. O filme de óxido é formado por meio de oxidação do ânodo de tântalo, tem uma função de retificação e permitividade elevada sendo também eletricamente estável. As características notáveis de elevada resistência, dureza e ductilidade, conferem-lhe uma elevada facilidade em ser moldado [20] como se ilustra na fig. 8, e essas características associadas à propriedade elétrica (capacitância) do óxido de tântalo tornam-no apto para o fabrico de componentes elétricos como condensadores, equipamentos químicos resistentes à corrosão, fornos de altas temperaturas, contentores e canalizações para a permuta de metais líquidos em reatores nucleares e por último de placas e fios (fio de tântalo) para processos cirúrgicos (devido ao tântalo ser inerte aos fluidos fisiológicos, é biocompatível) [20 – 23].

Ao contrário de outros metais refratários como tungstênio e molibdênio, o tântalo apresenta elevada afinidade para elementos intersticiais como O, N, C e H, os materiais resultantes são muito estáveis mesmo quando sujeitos a elevadas temperaturas.

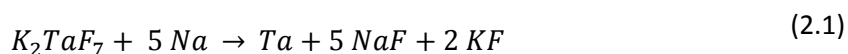


**Fig. 8** – Tântalo (adaptado de [24]).

O tântalo apresenta, muitas vezes, uma camada de passivação de  $Ta_2O_5$ . É apenas atacado por compostos como HF,  $H_2SO_4$  e hidróxidos de metais alcalinos. Além do tântalo ser termicamente estável e robusto, a camada de  $Ta_2O_5$  passiva concede-lhe resistividade e constante dielétrica elevadas. Esta combinação de características torna assim o tântalo como o material preferido para condensadores. No processo, o tântalo é prensado, levemente sinterizado, anodizado, e então impregnado com um material como  $MnO_2$ . O tântalo metálico é o ânodo enquanto a superfície anodizada funciona como o dielétrico.

## 2.2 Produção do pó de tântalo

Para condensadores eletrolíticos é utilizado não o tântalo metálico mas sim o pó de tântalo. Na presente secção será abordada a forma de obtenção do pó de tântalo para as utilizações indicadas. O pó de tântalo é industrialmente produzido pelo processo de Hunter [25], no qual o  $Ta^{5+}$  no  $K_2TaF_7$  é reduzido com sódio, num meio de sais fundidos, como pode ser verificado por meio da equação (2.1).



Este é um processo realizado num recipiente metálico a temperaturas de 1073K, que é adequado para a produção de pó de tântalo de elevada pureza para utilização em condensadores. A interpretação convencional do processo de redução metalotérmica é baseada na reação entre  $K_2TaF_7$  e o redutor (Na) podendo o processo esquemático ser visualizado na fig. 9.

A morfologia do pó é controlada visando uma alta capacitância, estável sob tensão elevada e baixa resistência em série equivalente, utilizando vários tratamentos após a redução, tais como controle do tamanho do grão do pó por peneiramento e redução por Mg para remoção do oxigénio [21,26, 27].

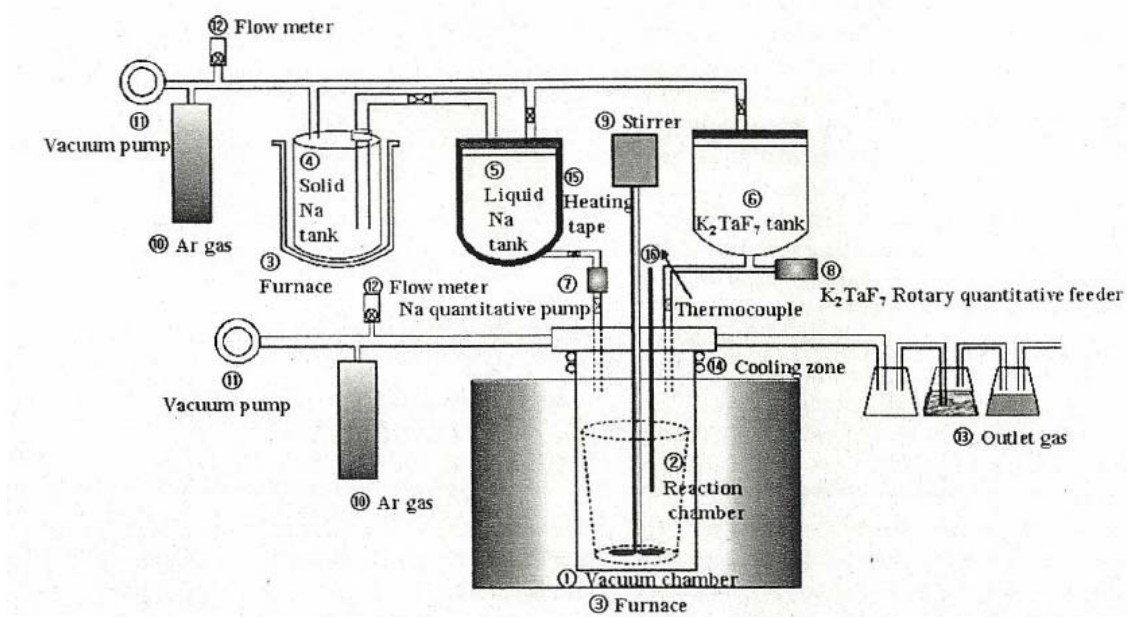


Fig. 9 – Sistema de montagem para produção do pó de tântalo [21].

## 2.3 Impurezas

O pó de Tântalo pode apresentar normalmente impurezas como oxigénio, carbono, ferro, níquel, crómio, cálcio, sódio e potássio [21, 28]. Alguns destes tipos de impurezas, advêm da produção do pó de tântalo podendo variar os teores de fornecedor para fornecedor. O oxigénio está associado ao tântalo devido à sua fácil afinidade, podendo ser captado mesmo na exposição do pó ao ar. Uma elevada concentração de oxigénio no pó ou até mesmo a nível do material sinterizado pode causar corrente de fuga.

Este tipo de impureza afeta primariamente o dielétrico do condensador, podendo ser degradado assim como podendo surgir correntes de fuga. O dielétrico é afetado também por carbono, e metais de transição como níquel, ferro e crómio. A influência negativa destas impurezas pode ser minimizada por meio da etapa de formação do dielétrico mais propriamente com aplicação de voltagem para evitar problemas de corrente de fuga.

## 2.4 Condensadores eletrolíticos de tântalo

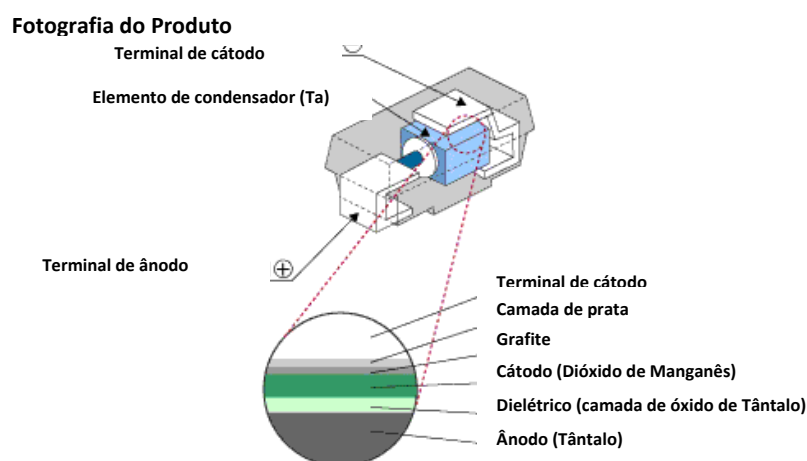
O condensador sólido de tântalo é geralmente incluído na classe de “condensadores eletrolíticos”. Um condensador eletrolítico é um dispositivo no qual um dos elétrodos é um eletrólito, e, normalmente, o eletrólito deve ser resultado de alguns compostos quimicamente ionizáveis dissolvidos num líquido não se verificando nos condensadores sólidos de tântalo. O

condensador sólido de tântalo (também, as vezes chamado de condensador seco), utiliza dióxido de manganês ao invés de um eletrólito líquido como eléctrodo. Devido às características e desenvolvimento histórico, o dióxido de manganês veio a ser chamado como um eletrólito sólido, mas na realidade não é, ele pertence à classe dos semicondutores sólidos. A base do condensador de tântalo é o próprio tântalo [10]. As aplicações de condensadores de tântalo, incluem computadores, sistemas de comunicação, instrumentos e controles de aeronaves, mísseis, navios e sistemas de armas (ramo militar)

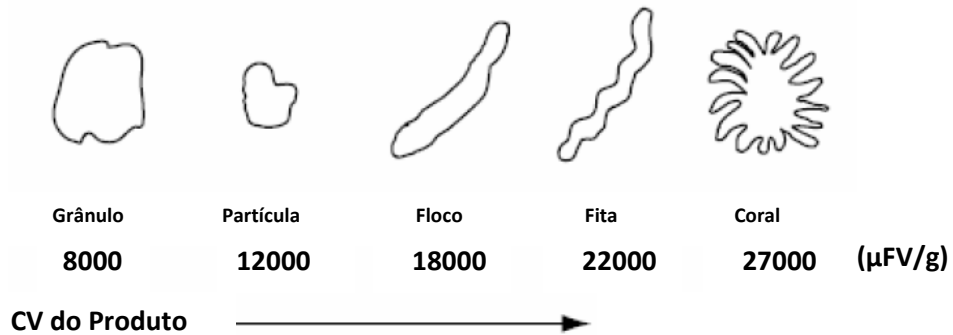
Surgiu em 1929, um condensador eletrolítico sólido de tântalo utilizando um filme de tântalo desenvolvido por Blake [29], em 1929, e por Haring and Taylor [30], em 1965, um condensador utilizando  $\text{MnO}_2$  como eletrólito sólido. Fatores como capacitância, baixa tangente e impedância, dos condensadores de tântalo, eram influenciados não apenas pelas propriedades das camadas de carbono e prata, mas também pelo tipo de eletrólito, grau de homogeneidade e de cobertura dentro dos poros do óxido de tântalo [31].

Um condensador de tântalo consiste em um ânodo metálico de tântalo, um isolador (filme de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ), um semiconductor ( $\text{MnO}_2$ , o cátodo) e camadas de contacto de carbono (grafite) e prata [32] como se pode observar no esquema da fig. 10.

Os condensadores de tântalo são constituídos pelo pó do tântalo metálico puro, com um tamanho tipo de partícula de 10  $\mu\text{m}$ . A área superficial pode ser controlada se for escolhido cuidadosamente o pó para produzir o código capacitância - tensão. A morfologia do pó influencia fortemente o produto da capacitância específica pela tensão (produto CV), como pode ser observado na fig. 11 [33].



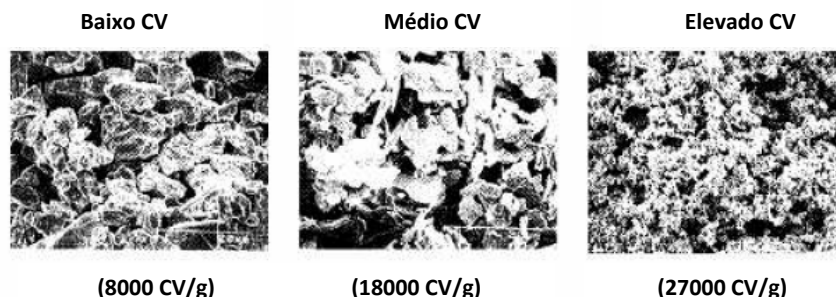
**Fig. 10** – Modelo esquemático de um condensador eletrolítico de tântalo (adaptado de [34]).



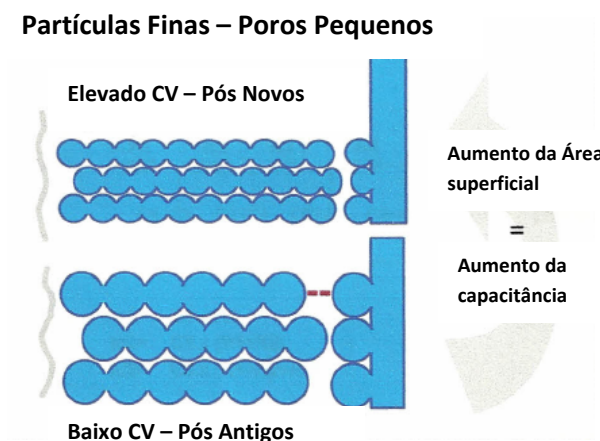
**Fig. 11** - Morfologia do pó de tântalo (adaptado de [33]).

Na produção de condensadores de elevada tensão são utilizados pós com partículas de pequeno tamanho. Isto acontece porque quando dielétrico é produzido, a reação anódica conduz a crescimento de pentóxido de tântalo não só no interior do tântalo metálico mas também à superfície do mesmo sendo verificada por mudança de cor do material, assim se forem utilizados pós com partículas de pequenas dimensões, cada partícula tornar-se-á rapidamente consumida ou isolada. Se for utilizado pó muito fino, cada partícula metálica será inteiramente consumida tornando-se isolante. Uma vez que a capacitância é proporcional à área superficial, quanto maior for a área superficial maior será a capacitância final. Ao longo dos últimos dez anos o CV do pó (produto entre capacitância - voltagem), que mede a eficiência volumétrica, tem aumentado constantemente por meio de programas conjuntamente entre produtores de condensadores de tântalo e os fornecedores de pó.

A fig. 12 mostra a fotografia de microscopia eletrónica de varrimento (SEM) de pós de Ta com diferentes CV, e na fig. 13 ilustra-se a relação com a área superficial. Observa-se que quanto menor for o tamanho de partícula maior a área superficial e maior é o CV [33].



**Fig. 12** - Fotografia de microscopia eletrónica de varrimento (SEM) de pós de tântalo com diferentes CV (adaptado de [33]).

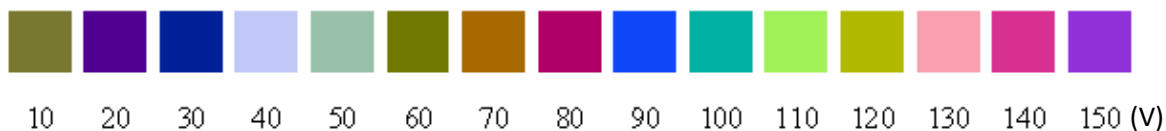


**Fig. 13** – Relação entre a morfologia do pó de tântalo e a área superficial (adaptado de [35]).

Os filmes de óxido de tântalo são interessantes para aplicações como resistência a alta temperatura, antireflexão, revestimento de células solares, guias de onda óticas, sensores de oxigénio e dielétricos em condensadores. No presente trabalho o óxido de tântalo é utilizado como dielétrico, isto é, o isolante entre os eléctrodos (ou condutores). O dielétrico é obtido por meio de anodização do tântalo. O pentóxido de tântalo anódico obtido por anodização é amorfo, no caso de condensadores de tântalo pretende-se mesmo que seja amorfo pois quando o  $Ta_2O_5$  apresenta cristalinidade, este dielétrico acaba por ser condutivo e gerar pontos de corrente de fuga o que se pretende minimizar para obtenção de condensadores de boa qualidade e funcionamento.

No entanto quando sujeito a temperaturas superiores a 500 °C, isto é, por meio de tratamento térmico torna-se possível a obtenção de cristalinidade de  $Ta_2O_5$  crescendo pentóxido de tântalo cristalino na interface entre o substrato de tântalo e o pentóxido de tântalo amorfo [36,37].

Na anodização do tântalo metálico ocorre uma mudança na cor da interface quando a reação eletroquímica está terminada, a cor final vai depender da voltagem aplicada no processo eletroquímico tal pode ser verificado por meio da fig. 14.



**Fig. 14** – Gama de cores da interface do dielétrico tendo em conta a voltagem aplicada. (adaptado de [38]).

O contra eléctrodo (cátodo do condensador) é produzido por imersão do conjunto poroso (ânodo de tântalo mais dieléctrico) numa solução aquosa de  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , seguida de uma pirólise para decompor o nitrato em dióxido de manganês. O processo de formação do cátodo é repetido várias vezes para produzir uma camada  $\text{MnO}_2$  espessa. A performance do condensador é fortemente afetada pela condutividade do contra eléctrodo  $\text{MnO}_2$ , que depende criticamente da estrutura cristalina adotada e do tamanho e forma das cristalites [39-41].

## 2.5 Etapas de formação de um condensador de tântalo

A produção de um condensador de tântalo envolve as seguintes etapas:

**Prensagem do pó de tântalo** – nesta etapa é formado o primeiro eléctrodo (o ânodo), o pó é misturado com um ligante / lubrificante para assegurar que as partículas aderem umas às outras quando pressionadas para formar o ânodo, e fluir facilmente na prensa. O pó é então comprimido sob alta pressão em torno de um fio de tântalo para fazer um ânodo. O fio de tântalo central acabará por se tornar a conexão do ânodo para o condensador, apresentando o pó estrutura interna como apresentado na fig. 15 a).

O ligante é removido por volatilização a temperaturas em torno de 150 °C.

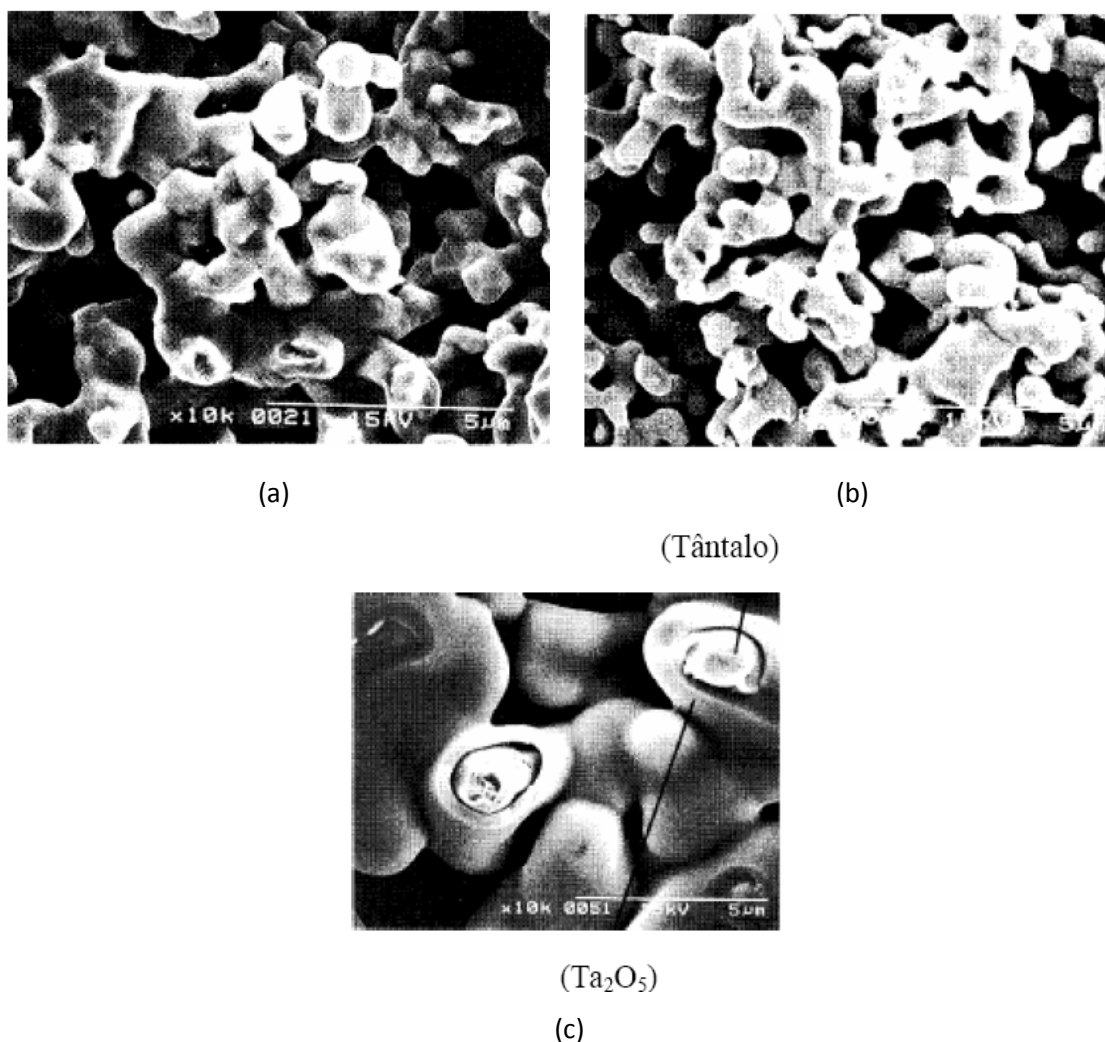
**Sinterização** - É feita uma sinterização a alta temperatura (tipicamente 1200 - 2000 °C, dependendo da granulometria do pó) sob vácuo. Isso faz com que as partículas individuais coalesçam para formar uma estrutura sólida e esponjosa. Após sinterização as partículas de pó apresentam estrutura interna como visualizada na fig.15 b).

Essa estrutura é de elevada resistência mecânica e de elevada densidade, mas também, segundo a bibliografia [33] é altamente porosa, conferindo uma grande superfície interna ao ânodo. Tipicamente, se os ânodos são sinterizados por muito tempo ou em temperatura muito elevada, ocorre agregação das partículas, e assim, a capacitância final do ânodo será muito baixa. Se os ânodos são sinterizados por um tempo demasiadamente curto ou se a temperatura do forno é muito baixa, a capacitância será muito alta [33].

O processo de sinterização tem como função ajudar, também, a retirar a maioria das impurezas de dentro do pó através da sua migração para a superfície.

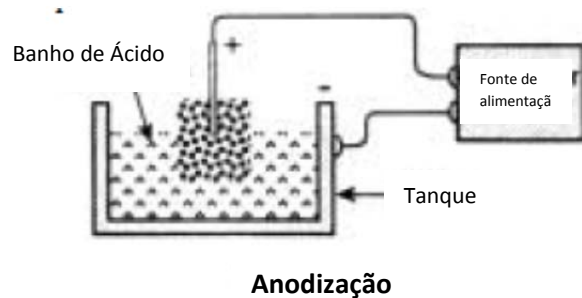
**Soldadura à barra** - Após sinterizado, o ânodo é soldado sobre uma tira metálica (alumínio). A tira metálica funciona como meio de transporte dos ânodos no decorrer das etapas seguintes.

**Formação do Dielétrico/ Pré – Formação** – nesta etapa ocorre a formação da camada dielétrica (pentóxido de tântalo –  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ), por um processo de anodização eletroquímica, com imersão do ânodo num eletrólito. A corrente anódica formará uma camada uniforme de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ . O dielétrico cresce em toda a superfície exposta do tântalo como observado na fig. 15 c). Toda a superfície inclui o fio e as superfícies externas e internas do pó sinterizado [33]. O processo de anodização é visualizado por meio da fig. 16.



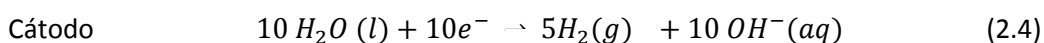
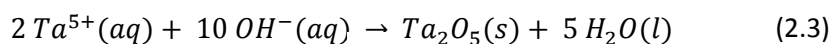
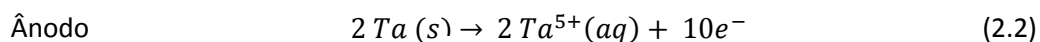
**Fig. 15** – Fotografias de SEM de pó de tântalo: (a) prensado; (b) sinterizado e (c) com dielétrico formado em tântalo (adaptado de [33]).





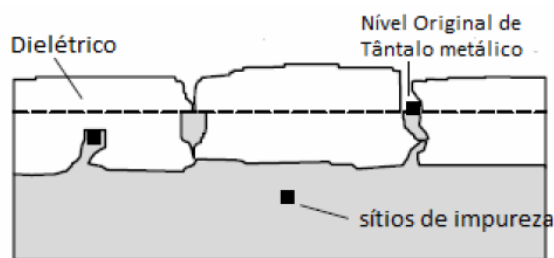
**Fig. 16** – Representação do processo de anodização (adaptado de [10]).

As equações químicas que descrevem as reações são:



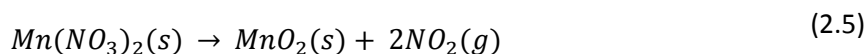
A reação anódica ocorre com formação de óxido não só no interior do metal como também à superfície, isto é, o óxido formado encontra-se no interior do metal mas com visibilidade à superfície, por meio de alteração da coloração do ânodo. Intrinsecamente ao dielétrico estão associados um pequeno número (ppm) de sítios de impureza que estão distribuídos pelo ânodo (fig. 17), este tipo de impurezas podem originar corrente de fuga no condensador para uma espessura de dielétrico dada a sua distribuição estatística. Como se pretende que a corrente de fuga seja vestigial e praticamente nula este tipo de impurezas pode ser isolada por meio do aumento da voltagem aplicada para a formação do dielétrico. No entanto existe um limite para este aumento de voltagem / tensão de formação de dielétrico pois a capacitância diminui assim como a camada de óxido [33].

**Formação da camada catódica** – O segundo eléctrodo é o semiconductor dióxido de magnésio, o material poroso é mergulhado numa solução de nitrato de manganês, que molha todas as superfícies e enche os poros. Este processo ocorre primeiramente por imersão e depois por pirólise do nitrato de manganês. Quando o material é aquecido a água da solução evapora e o nitrato é decomposto na forma de óxido de acordo com a equação (2.5).



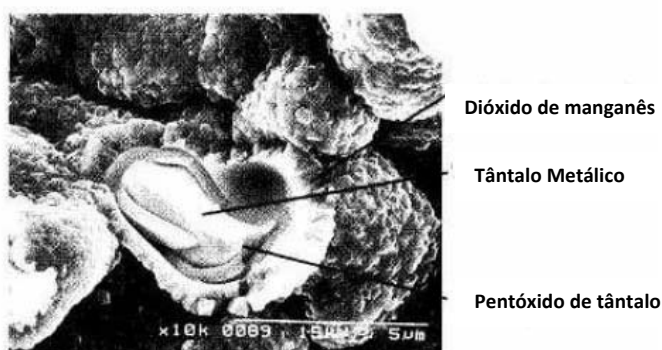
**Fig. 17** - Esquema de isolamento das impurezas (adaptado de [33]).

A camada de  $MnO_2$  cobre quase todas as superfícies internas e estende-se a meio caminho até ao fio, sendo visualizado pela fig.18.



Este processo é repetido diversas vezes, variando-se a concentração da solução de nitrato para assegurar boa penetração no ânodo e produzir uma cobertura espessa na superfície do condensador [33].

**Aplicações das Camadas Externas** – nesta fase como já está construído tanto o ânodo como o cátodo o material já pode ser chamado de condensador. Então são aplicadas as camadas de contacto, estas restringem-se a aplicação de uma camada de grafite seguida de uma camada de prata (para produzir a camada de contacto final ao terminal do cátodo, fig. 19 a)). A aplicação da grafite ocorre por imersão do condensador numa solução de grafite, seguida da secagem em forno, para garantir uma boa aderência com o condensador. A prata é aplicada por imersão do condensador numa solução de prata seguida de um forno onde se efetua a cura da solução. A camada de grafite evita que a camada de prata entre em contacto direto com o dióxido de manganês.



**Fig. 18** – Fotografia de SEM da formação do cátodo (adaptado de [33]).

**Ligação aos terminais** - Nesta etapa é efetuada a ligação entre os terminais do condensador e a banda metálica. A estrutura final após ligação aos terminais é apresentada na fig. 19 b).

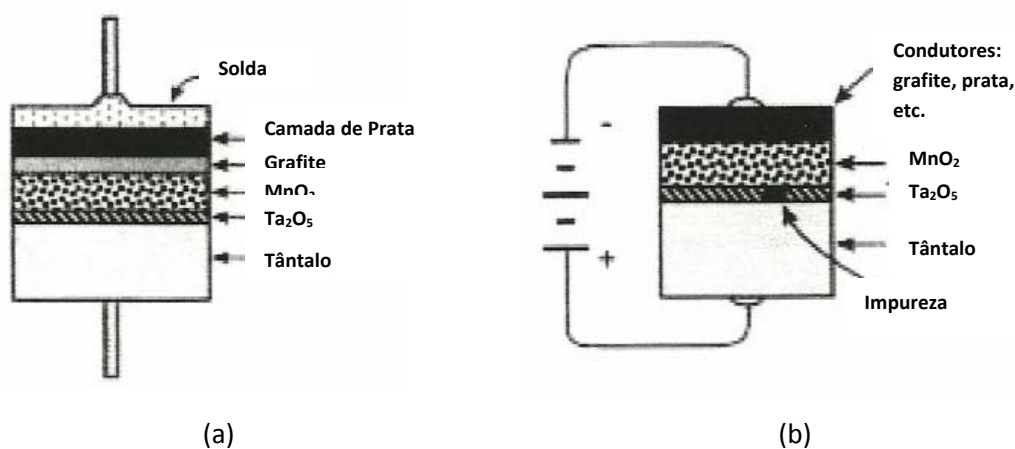
**Encapsulamento** - Consiste no revestimento efetuado por preenchimento do espaço livre existente entre o condensador e a banda metálica com uma resina epoxy.

**Limpeza** - Nesta etapa são retiradas os excessos da resina que se encontram nas bandas.

**Envelhecimento e Marcação** - Nesta etapa efetua-se um envelhecimento artificial colocando as peças numa estufa a 125 °C com voltagem. Efetua-se ainda a marcação das peças com a sua respetiva capacitância e voltagem nominal bem como a localização da marca de polaridade [10,33].

**Teste final a 100%** - esta etapa de produção do condensador consiste na medição das características elétricas principais do condensador testando todas as peças do conjunto, com o intuito de verificar se todas as peças (condensadores) se encontram em condições de ir para cliente.

**Taping** – Nesta última etapa para obtenção de um condensador, é feito o corte da banda e dobra dos terminais para a sua forma final. Neste ponto os condensadores estão já verificados tanto a nível físico como elétrico sendo aqui embalados em bobines seguindo posteriormente para cliente.



**Fig. 19** – Representação esquemática : (a) das camadas externas de um condensador; (b) da ligação aos terminais (adaptado de [10]).

## 2.6 KEMET e enquadramento do trabalho

A KEMET é uma empresa líder global e com uma excelente reputação na indústria de condensadores. Atualmente a KEMET mantém a sua sede e dois centros de Inovação a norte da Carolina do Sul. As instalações de fabricação encontram-se em: Matamoros, Monterrey e Ciudad Vitoria no Mexico; Suzhou, Nantong e Anting-Shanghai na China; Sasso Marconi, Vergato e Monghidoro em Itália; Weymouth e Towcester em Inglaterra; Évora em Portugal; Suomussalmi na Finlândia; Granna na Suécia; Batam na Indonésia; Landsberg na Alemanha e Kyustendil na Bulgária. A KEMET também é proprietária de duas empresas especializadas em eletrónica, FELCO em Chicago e Dectron em Farjestaden na Suécia. Os escritórios de venda e centros de distribuição encontram-se localizados em redor do mundo [42].

Sr. Per-Olof Loof foi nomeado Chief Executive Officer em 4 de abril de 2005. Sob sua liderança, a empresa adquiriu o negócio de tântalo da EPCOS AG em abril de 2006, o Evox família Rifa de empresas em abril de 2007, e Arcotronics em outubro de 2007. Essas aquisições reforçaram a posição mundial KEMET, particularmente na Europa, além de ampliar a carteira de produtos da empresa com mais tipos de condensadores, ampliando as suas tecnologias, e permitindo que a empresa dê aos clientes melhores serviços, novos e existentes [42].

Os condensadores KEMET, alguns menores que um grão de sal, são componentes fundamentais que armazenam, filtram e regulam a energia elétrica e o fluxo de corrente. Estes são utilizados em quase todas as aplicações ou equipamentos eletrónicos do presente, como computadores, telecomunicações, ramo automóvel, ramos militar, aeroespacial e militar, e seguimentos no mercado de consumo. A linha de produtos inclui agora a mais completa linha mundial de montagem em superfície e em todas as tecnologias de condensadores de tântalo, cerâmico, (orgânico e eletrolítico) de alumínio, filme e dielétricos de papel. A empresa comercializa os seus condensadores para um grupo grande e diversificado de fabricantes de equipamentos originais (OEMs), serviços de fabricação de produtos eletrónicos (EMS), e os distribuidores eletrônicos de todo o mundo. A produção é medida em biliões de unidades por ano [42].

Os condensadores de tântalo são a escolha principal quando é requerida uma elevada capacitância mas um tamanho o menor possível. A KEMET tem sido a maior fabricante de condensadores de tântalo há mais 50 anos, e está permanentemente a introduzir inovações para atender as necessidades em constante mudança. [42]

Os condensadores tradicionais de tântalo  $\text{MnO}_2$  da KEMET consistem num ânodo poroso baseado no tântalo metálico. Este ânodo poroso proporciona uma maior área superficial. Posteriormente sobre este, é formada uma camada de óxido sendo esta nova

camada o dielétrico do condensador. O ânodo oxidado é impregnado com dióxido de manganês para formar o cátodo [42].

A empresa KEMET utiliza na produção de condensadores de tântalo uma vasta gama de pós de diversas granulometrias/CV e diversos fornecedores. De forma a ir de encontro ao objetivo do trabalho – “Estudo das características de pós de tântalo aplicados na produção de condensadores de tântalo”, e às necessidades da empresa, foi identificada e selecionada uma gama de pós a estudar, com carga específica entre 18.000 e 23.000  $\mu\text{C/g}$  (18 a 23K). Esta gama de pós é constituída por 2 pós de características e performance bastante conhecidas, e 3 pós de fornecedores alternativos, recentemente introduzidos em produção, num total de 5 a serem caracterizados. Este trabalho consiste na caracterização das propriedades de cada pó, através de diversos métodos tais como DRX, adsorção de azoto a 77K, adsorção de cripton a 77K, picnometria de hélio e caracterização elétrica. Deste modo apontando para a definição das condições ótimas de trabalho para cada um dos pós em estudo com vista à otimização da performance elétrica do produto final – o condensador de tântalo.



### 3. Fundamentos teóricos de métodos de caracterização





### 3.1. Difração de raios X

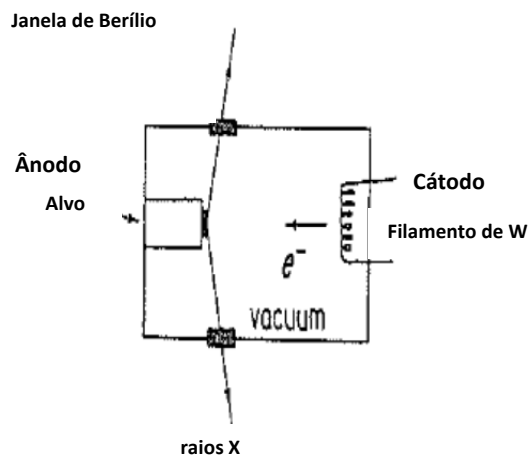
Os raios X são radiação eletromagnética cujo comprimento de onda está próximo de  $1\text{\AA}$  ( $10^{-10}\text{ m}$ ) surgindo no espectro eletromagnético entre os raios  $\gamma$  e ultravioleta. Os raios X são gerados quando partículas carregadas e de elevada energia (por exemplo elétrons acelerados) colidem com a matéria.

Um feixe de elétrons oriundo de um filamento de tungstênio, é acelerado por diferença de potencial em direção a um ânodo, que habitualmente é cobre. A câmara, conhecida como tubo de raios X, representado esquematicamente na fig. 20, encontra-se em vácuo para impedir a oxidação do filamento de tungstênio e o ânodo tende a ser continuamente arrefecido. São emitidos raios X e obtém-se um espectro do tipo apresentado na fig. 21 que apresenta duas componentes, um espectro contínuo, a chamada “radiação branca” e um número fixo de riscas correspondentes à radiação monocromática. A “radiação branca” surge quando os elétrons são abrandados ou até mesmo parados pela colisão e alguma da energia perdida é transformada em radiação eletromagnética [43].

As riscas devem-se a: elétrons incidentes têm energia suficiente para retirar os elétrons 1s do cobre e, conseqüentemente, ocorrem transições eletrônicas, por exemplo,  $2p \rightarrow 1s$  e  $3p \rightarrow 1s$ , sendo emitidos raios X com comprimento de onda,  $\lambda$ , médio correspondendo a primeira a  $K\alpha$ , com comprimento de onda médio de  $0,15418\text{nm}$  e a outra transição corresponde a  $K\beta$  com valor de  $0,13922\text{nm}$  no caso do cobre. De facto, a radiação  $K\alpha$  tem duas componentes,  $K\alpha_1=0,15406\text{nm}$  e  $K\alpha_2=0,15443\text{nm}$ , porque a transição tem energia um pouco diferente para os dois estados de spin do electrão que transita da orbital 2p.

A transição  $K\alpha$  sendo uma radiação mais intensa do que  $K\beta$  é normalmente utilizada para os ensaios de difração. A radiação branca e a  $K\beta$  são geralmente eliminadas com um filtro, que no caso do cobre é uma folha de níquel que é bastante eficaz para esta separação. A energia requerida para retirar elétrons 1s do níquel corresponde a um comprimento de onda de  $0,1488\text{nm}$  que se encontra entre os valores da risca de  $K\alpha$  e  $K\beta$  para um espectro de emissão de cobre. A radiação  $\text{Cu}K\beta$  tem energia suficiente para retirar elétrons 1s de níquel enquanto  $\text{Cu}K\alpha$  não tem. O filtro de níquel é eficaz em absorver a radiação  $\text{Cu}K\beta$  e maior parte da radiação branca levando a um feixe de radiação  $\text{Cu}K\alpha$  razoavelmente monocromático. A cada metal corresponde um filtro determinado, que é constituído por um elemento com número atómico que é normalmente um ou dois valores abaixo do número atómico do material utilizado [43].

De forma sucinta radiação  $K\alpha$  incide na amostra cristalina e os raios difratados são coletados no detetor e o sinal enviado para o computador gerando difractogramas.

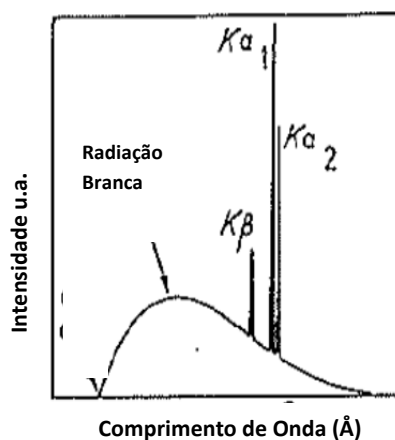


**Fig. 20** – Representação esquemática de tubo de raios X (adaptado de [43]).

Os cristais, com as suas estruturas regulares, devem ser capazes de difratar radiação que tem um comprimento de onda similar à separação interatômica. São utilizados três tipos de radiação para estudos de difração em cristais: raios X, elétrons e neutrões, sendo mais utilizados os primeiros.

William Bragg e seu filho Lawrence propuseram uma abordagem simples para descrever a difração por cristais. Segundo Bragg, os cristais são considerados como camadas de planos atuando cada um como um espelho semitransparente. Assim, a difração foi tratada como uma reflexão, tal como se ilustra na fig. 22.

Alguns dos raios X são refletidos num plano com ângulo de reflexão igual ao ângulo incidente, mas os restantes são transmitidos para posteriormente serem refletido pelos planos sucessivos.



**Fig. 21** – Exemplo de espectro de emissão de raios X (adaptado de [43]).

Para que as ondas difratadas estejam em fase deve verificar-se,

$$CB + BD = n \lambda \quad (3.1)$$

ou seja, a distância extra percorrida tem de ser um múltiplo de  $\lambda$ .

Por meio de trigonometria

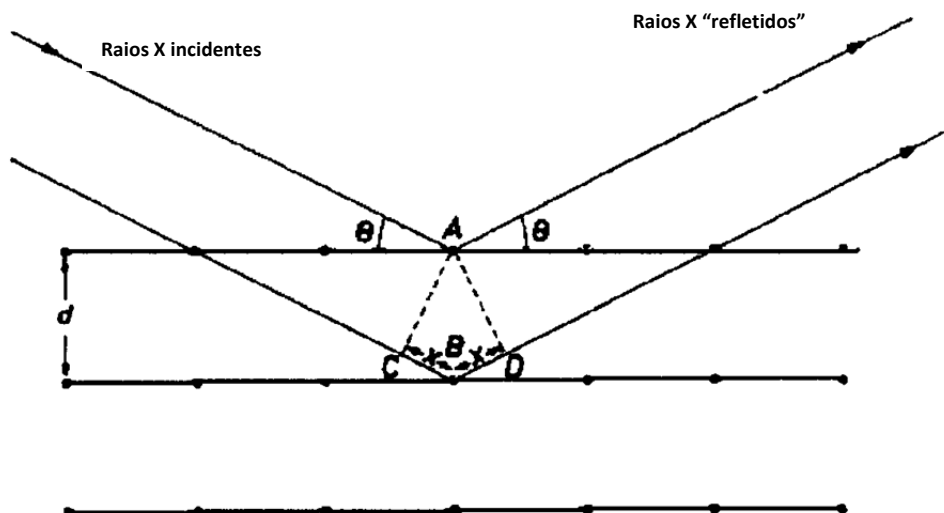
$$CB = BD = d \sin \theta \quad (3.2)$$

Combinando as duas equações obtém-se a equação de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (3.3)$$

onde  $n$  é um número inteiro,  $d$  o espaçamento entre planos paralelos,  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação e  $\theta$  o ângulo de incidência ou ângulo de Bragg.

Assim, quando a lei de Bragg é verificada as ondas dos feixes refletidos estão em fase e ocorre interferência construtiva. Quando o ângulo de incidência é diferente do ângulo de Bragg, as ondas estão fora de fase, ocorrendo interferência destrutiva.



**Fig. 22** – Esquema simplificado para ilustrar a derivação da lei de Bragg (adaptado de [44]).

A cada plano estão associados valores de h, k e l, denominados índices de Miller. Geralmente considera-se n=1 e d associado a cada plano da lei de Bragg escreve-se sob a forma de  $d_{hkl}$ , ficando então:

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \quad (3.4)$$

A orientação de um plano cristalino pode ser definida considerando a forma como o plano intersecta os eixos cristalográficos. Os índices de Miller (hkl) são um conjunto de números inteiros que quantificam as intersecções e permitem identificar um plano [45 - 49].

A partir de difratograma de uma amostra é aplicada a lei de Bragg, obtêm-se os valores de  $d_{hkl}$  correspondentes aos  $\theta$  dos picos observados. Existe uma base de dados muito extensa de fichas, designadas Powder Diffraction Files, que tem sido mantida, inicialmente por Joint Committee for Powder Diffraction Standards (JCPDS) e atualmente por International Centre for Diffraction Data (ICDD).

Cada substância cristalina origina um padrão de difração característico, de certa forma como sendo a sua impressão digital. Por comparação dos valores de d, e da intensidade relativa de cada pico do difratograma obtido, com os valores da ficha é, muitas vezes possível identificar materiais cristalinos individuais ou numa mistura e inferir sobre a sua pureza.

Pode ainda conhecer-se o sistema cristalino e o tipo de célula unitária. Neste trabalho, apenas será estudado e analisado o sistema cristalino cúbico. Mediante este sistema torna-se também possível fazer uma relação entre os parâmetros de rede e os espaçamentos entre planos.

A equação que relaciona os índices de Miller, os espaçamentos entre planos,  $d_{hkl}$ , e o valor da aresta da célula unitária para o sistema cúbico é a seguinte:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (3.5)$$

Usando esta relação torna-se possível de calcular o valor de **a**, aresta da célula unitária, e consequentemente o volume, sabendo também o tipo de célula unitária. Pode calcular-se a densidade do sólido através de:

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{m(c.u.)}{V(c.u.)} = \frac{Z \times M}{V \times N_A} \quad (3.6)$$

onde Z é o número de entidades por célula unitária; V o volume da célula unitária; M a massa molar da entidade e  $N_A$  a constante de Avogadro, obtendo-se assim a densidade do sólido [45-49].

À difração de raios X estão associadas vantagens, tais como, ser uma técnica não destrutiva, fornecer uma caracterização global da amostra, necessitar de uma pequena quantidade de amostra e a preparação da amostra ser relativamente fácil, ser possível a identificação de compostos cristalinos e não apenas de elementos, por vezes quantificação de fases, etc. Por outro lado, resultam por vezes difractogramas complicados (sistemas multifásicos), tem fraca sensibilidade para elementos leves e na análise em que ocorre substituição com um elemento cujo número atómico é muito próximo, sendo neste caso necessário recorrer a difração neutrónica.

## **3.2 Adsorção a partir da fase gasosa**

### **3.2.1 Definições gerais**

A adsorção é considerada como o enriquecimento de um ou mais componentes numa camada interfacial. Existem dois tipos de adsorção, a adsorção química e a adsorção física, que é de particular importância para a determinação da área superficial e porosidade e será considerada neste trabalho.

A adsorção física, é um fenómeno geral, ocorre sempre que um gás adsorvível (adsortivo) é colocado em contacto com a superfície de um sólido. As forças intermoleculares são da mesma natureza que as responsáveis pela imperfeição de gases e pela condensação.

É conveniente considerar que a camada interfacial compreende duas regiões: a camada superficial do sólido (habitualmente denominada de superfície adsorvente) e o espaço de adsorção no qual ocorre o enriquecimento do adsortivo. A substância adsorvida é designada como adsorvato, distinto de adsortivo ou adsorvível, isto é, a substância na fase fluida com capacidade para ser adsorvida, enquanto o sólido é o adsorvente [50-52].

Quando as moléculas do adsorvivo penetram a camada superficial do adsorvente e entram na estrutura do sólido, estamos na presença de absorção. Por vezes torna-se complicado de distinguir adsorção e absorção e como tal aplica-se o termo sorção que engloba os dois anteriores [50-52].

O termo adsorção também pode ser utilizado para mostrar um processo no qual as moléculas de adsorvivo são transferidas e acumuladas na camada interfacial. O termo desadsorção designa o processo no qual a quantidade adsorvida diminui quando diminui a pressão. Ocorre histerese de adsorção quando as curvas de adsorção e desadsorção não coincidem [52].

A área superficial total de um adsorvente inclui a área superficial externa (área da superfície externa das partículas tendo em conta a rugosidade, isto é, inclui reentrâncias e saliências mais largas do que fundas) e a área superficial interna (área da superfície das paredes dos poros). Com base nas definições adotadas pela IUPAC [52] os poros podem ser classificados como microporos, mesoporos e macroporos, consoante a largura. Os microporos são poros cuja largura é inferior a 2 nm, os mesoporos são poros cuja largura está entre 2 nm e 50 nm, e macroporos são poros cuja largura é superior 50 nm [52].

A adsorção a partir de fase gasosa é de importância fundamental para a caracterização da textura de sólidos não porosos, microporosos e mesoporosos. Utiliza-se de uma forma geral como adsorvivo o azoto a 77K, que se tem revelado muito adequado para a determinação da área superficial específica, volume e largura dos poros [51-55]. No entanto, para a análise de macroporos tem de ser utilizada uma técnica alternativa, por exemplo, a porosimetria de mercúrio [55].

### **3.2.2 Isotérmicas de adsorção**

A uma temperatura constante, a quantidade adsorvida por unidade de massa do adsorvente ( $n_{ads}$ ) em função da pressão relativa ( $p/p^0$ ) do adsorvivo é a isotérmica de adsorção. A classificação da IUPAC engloba seis tipos de isotérmicas de adsorção que se apresentam na fig. 23.

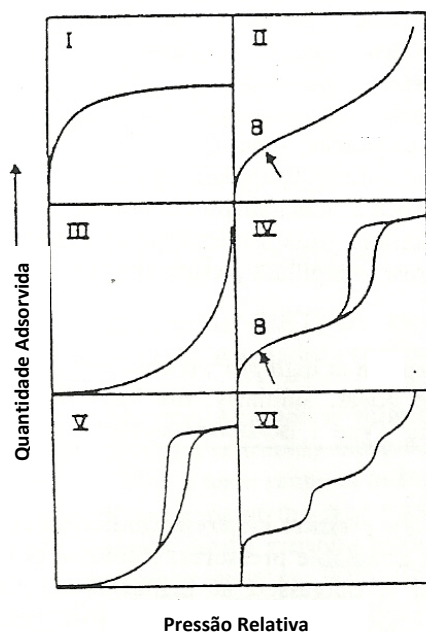
As Isotérmicas do tipo I são indicativas da presença de um material microporoso com forte afinidade para o adsorvivo e pequena área externa. O preenchimento completo dos microporos ocorre a pressões relativas muito baixas e a isotérmica atinge um patamar devido à área externa ser reduzida.

A adsorção em materiais não porosos ou macroporosos, ou que possuem microporosidade inacessível ao adsorvido utilizado, ocorre habitualmente em monocamada-multicamada resultando, nesta situação, em isotérmicas do tipo II.

No que diz respeito a tipo III as isotérmicas são também obtidas em materiais não porosos mas apenas para alguns sistemas. A forma convexa da isotérmica do tipo III a partir de baixo  $p/p^0$  indica uma afinidade fraca do adsorvido para o material e uma adsorção em multicamada por um processo cooperativo entre as moléculas de adsorvido.

As isotérmicas do tipo IV indicam claramente a presença de materiais com mesoporos. A baixas pressões relativas a isotérmica não é muito diferente do tipo II mas o aumento acentuado de  $n_{ads}$  começa antes da pressão de saturação, o que é indicativo da ocorrência de condensação capilar no interior dos mesoporos, e a isotérmica tende para um patamar a pressões relativas altas. O grau da inclinação do degrau associado à condensação capilar e a forma do ciclo de histerese podem dar indicação sobre a estrutura porosa.

As isotérmicas do tipo V, tal como do tipo III, são indicativas de uma fraca interação adsorvido-adsorvente, mas são obtidas em materiais porosos que podem ser meso ou microporosos.



**Fig. 23** - Tipos de isotérmicas de adsorção de acordo com a classificação da IUPAC (adaptado de [52]).

Por último as isotérmicas do tipo VI, em que a definição dos degraus depende do sistema e da temperatura, representam a adsorção camada-a-camada numa superfície não porosa e uniforme [52,53].

Deve salientar-se que os tipos de isotérmicas referidas são as situações mais simples e limite, e em muitos casos obtêm-se isotérmicas que poderão ser consideradas como uma combinação [51-56].

### 3.2.3 Análise de isotérmicas de adsorção

#### 3.2.3.1. A teoria de Brunauer – Emmett – Teller e o método BET

Desde há muitos anos que o método BET (Brunauer, Emmett e Teller) tem sido uma ferramenta muito útil para análise quantitativa de isotérmicas de adsorção, especificamente permitindo determinar a área superficial. O modelo e os pressupostos subjacentes à teoria BET, podem ser resumidos como: as interações laterais adsorvato-adsorvato são desprezáveis; a superfície não é porosa e é energeticamente uniforme consistindo num conjunto de centros onde ocorre a adsorção das moléculas na primeira camada; as moléculas de primeira camada atuam como centros para a adsorção de outras camadas cuja formação pode ser iniciada antes da primeira camada estar completa; à pressão de equilíbrio, a quantidade adsorvida é constante em cada camada, resultante da igualdade de velocidade de adsorção e de desadsorção para cada camada; em todas as camadas, exceto na primeira, a energia de adsorção é igual à energia molar de condensação do adsorvato; por último, a teoria BET também considera que o número de camadas se torna infinito quando  $p/p^0 = 1$ . Tendo em conta os pressupostos, da teoria de Brunauer, Emmett e Teller resultou a equação de BET, que geralmente é aplicada na seguinte forma:

$$\frac{p/p^0}{n_{ads} (1 - p/p^0)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C - 1}{n_m C} (p/p^0) \quad (3.7)$$

onde  $n_m$  é a capacidade da monocamada, definida como a quantidade de adsorvato necessária para cobrir a superfície de 1g de material numa única camada molecular completa, e C (ou C(BET)) é o parâmetro relacionado com a energia molar de adsorção na primeira camada.



Se a representação de  $\frac{p/p^0}{n_{ads}(1-p/p^0)}$  vs  $p/p^0$  for linear, os valores de  $n_m$  e  $C(BET)$  podem ser obtidos a partir do declive,  $m$ , e da ordenada na origem,  $b$ , recorrendo a:

$$n_m = \frac{1}{m + b} \quad \text{e} \quad C(BET) = \frac{m}{b} + 1 \quad (3.8)$$

O valor de  $C(BET)$  não permite o cálculo da energia adsorção da primeira camada, dando apenas uma indicação qualitativa. Quanto maior é a energia de adsorção da primeira camada, maior é o valor  $C(BET)$ . Considerando  $n_m$ , a área superficial específica pode ser calculada através de:

$$A_s(BET) = n_m a_m N_A \quad (3.9)$$

onde  $a_m$  é a área ocupada por uma molécula na monocamada completa e  $N_A$  a constante de Avogadro. Existem então dois aspetos em que a área superficial específica se apoia, a maneira correta de obter  $n_m$  e o seu significado físico, e a validade do valor de  $a_m$  considerado.

A equação BET é linear apenas numa gama restrita de pressões relativas baixas, que normalmente não são inferiores a 0,01 nem superiores a 0,3, mas a gama de linearidade depende do sistema gás-sólido. Vários critérios foram propostos para a escolha da gama linear BET, e um deles é que  $C(BET)$  não pode ser negativo [51-56].

A aplicação com sucesso da equação BET à adsorção de azoto a 77K em inúmeros sólidos, levou a que o azoto a 77K seja um adsorativo recomendado para determinação da área específica usando  $a_m(N_2) = 0,162 \text{ nm}^2$ . No entanto, por razões operacionais, a determinação de área superficial específica baixa requer que se utilize massa de adsorvente elevada o que nem sempre é possível. Neste caso é adotado o cripton a 77K, usando  $a_m(Kr) = 0,205 \text{ nm}^2$ , mas que não permite o estudo da porosidade [52].

### 3.2.3.2 O método comparativo $\alpha_s$

O princípio fundamental de métodos comparativos é que quando isotérmicas do mesmo adsorativo em diferentes materiais, são normalizadas, ficam sobrepostas se o mecanismo de adsorção for o mesmo nas mesmas regiões de pressão analisadas. Na prática, estes métodos são aplicados por comparação da isotérmica a ser analisada com uma

isotérmica de referência, na forma reduzida, do mesmo adsorvivo obtido num material não poroso quimicamente análogo ao material a ser analisado [51, 53].

A variável reduzida pode ser  $n_{ads}/n_m$  ou  $n_{ads}/A_s$ , mas as mais conhecidas são  $t$  e  $\alpha_s$  propostas por de Boer e por Sing, respetivamente. O método comparativo utilizado neste trabalho é o método  $\alpha_s$  (de Sing).

A variável  $\alpha_s$  é:

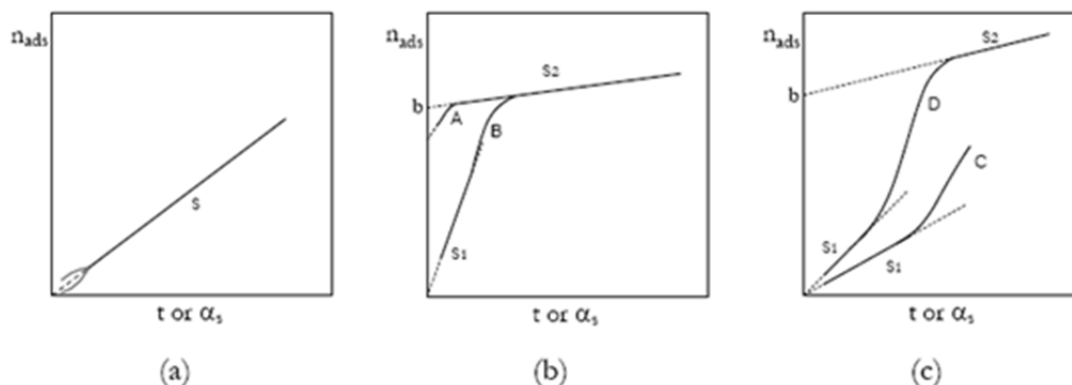
$$\alpha_s = \frac{n_{ads}}{(n_{ads})_x^{ref}} \quad (3.10)$$

onde  $(n_{ads})_x$  é quantidade adsorvida a uma pressão relativa  $x$ , para a referência. No caso do azoto a 77K é geralmente realizado para  $p/p^0$  de 0,4, a cuja pressão os microporos estão preenchidos e, em muitos sistemas, a condensação capilar nos microporos ainda não começou. A representação  $\alpha_s$  consiste em  $n_{ads}$  do material de análise em função dos valores de  $\alpha_s$  obtidos na isotérmica de referência para o mesmo valor de  $p/p^0$ . Verifica-se linearidade para regiões de  $p/p^0$  nas quais a adsorção no material a analisar ocorre como no material de referência [51, 53, 56]. Nestas condições um valor de área superficial específica pode ser calculado através de:

$$A_s(\alpha_s) = s [A_s^{ref} / (n_{ads})_x^{ref}] \quad (3.11)$$

onde  $A_s^{ref}$  e  $(n_{ads})_x^{ref}$  são respeitantes ao material de referência.

Se o material a analisar for não poroso (fig. 24 a)) o gráfico apresenta linearidade extensa, podendo ser extrapolada para a origem. No entanto, também podem aparecer desvios a baixos recobrimentos indicando diferenças na química superficial. É evidente que por vezes se torna difícil de ter um material de referência com a química de superfície exactamente igual à do material. Desvios positivos, refletem maior interação adsorvato – adsorvente, e o inverso para desvios negativos, em comparação com a referência [53, 56].



**Fig. 24** – Representações  $t$  ou  $\alpha_s$  hipotéticas para (a) materiais não porosos, (b) materiais microporosos e (c) materiais mesoporosos (adaptado de [53]).

As representações na fig. 24b) indicam a presença de microporos. No caso A a presença de microporos muito estreitos que são preenchidos por um processo primário (ultramicroporos). A partir do declive e da ordenada na origem ( $b$ ) obtêm-se, respectivamente a área específica externa e o volume de microporos. No caso B verifica-se uma primeira região linear passando pela origem o que indica um processo secundário de preenchimento de microporos (supermicroporos) na ausência de processo primário. O valor de  $S_1$  permite obter a área total, incluindo a da superfície externa e interna de supermicroporos, enquanto a área externa e o volume de microporos são calculados a partir de declive  $S_2$  e de  $b$ , da segunda região linear, assim no caso B é possível obter a área interna [53].

Por fim, a mesoporosidade é detetada pelos desvios positivos à linearidade como exemplificado na fig. 24 (c), indicando assim a ocorrência de condensação capilar. A partir de  $S_1$  torna-se possível o cálculo da área superficial total, incluindo a área externa e interna de mesoporos. No caso D ainda é possível obter a área superficial externa assim como o volume de mesoporos, a partir de  $S_2$  e de  $b$ , respetivamente. Consequentemente, nesta situação também é possível obter área interna. [53]

### 3.3 Picnometria de hélio

É sabido que a densidade, ou massa volúmica, de um objeto é definida como o quociente entre a sua massa e o seu volume, e a unidade SI (sistema internacional) é  $\text{kg m}^{-3}$ , sendo no entanto, habitualmente utilizadas as unidades  $\text{g cm}^{-3}$  no cálculo tanto de densidades para líquidos como de sólidos [57].

O valor de densidade de um material depende do método experimental usado na sua determinação. A picnometria consiste em medidas de deslocamento de um fluido. No presente trabalho utilizou-se picnometria de gás nomeadamente hélio.

Por esta técnica determina-se o volume de uma amostra, do material sólido, por meio da variação de pressão do gás dentro de uma câmara de volume conhecido. Utiliza-se normalmente o hélio para este efeito pois é inerte e, além disso, como os seus átomos são de pequena dimensão entra facilmente nos poros (abertos) da amostra, permitindo, desta forma, determinar o volume da amostra, excluindo o volume de todos os poros acessíveis.

A amostra é introduzida na câmara do picnómetro de hélio e sujeita previamente a um processo de desgaseificação, consistindo em repetidas purgas com hélio à temperatura ambiente. Seguidamente, depois de levar todo o sistema à pressão atmosférica, isola-se a câmara de expansão, fechando a válvula de expansão e introduzindo hélio na câmara que contém a amostra, até uma pressão  $P_1$ . Posteriormente é aberta a válvula de expansão, ocorre uma diminuição da pressão para  $P_2$ . Considerando que o hélio apresenta um comportamento de gás perfeito torna-se então possível calcular o volume da amostra mediante a seguinte equação:

$$V_a = V_c - \frac{V_e}{\frac{P_1}{P_2}} \quad (3.12)$$

onde  $V_c$  é o volume da câmara (previamente calibrado com um padrão),  $V_e$  o volume da câmara de expansão e  $V_a$  o volume da amostra. O valor de densidade é então calculado pelo quociente entre  $V_a$  e a massa da amostra (rigorosamente pesada). A principal vantagem deste método é que se obtém o volume do material excluindo todos os poros abertos. Por outro lado tem como desvantagem a reduzida quantidade amostra devido ao pequeno tamanho do porta-amostra, cuja capacidade máxima é de  $10 \text{ cm}^3$  [58].

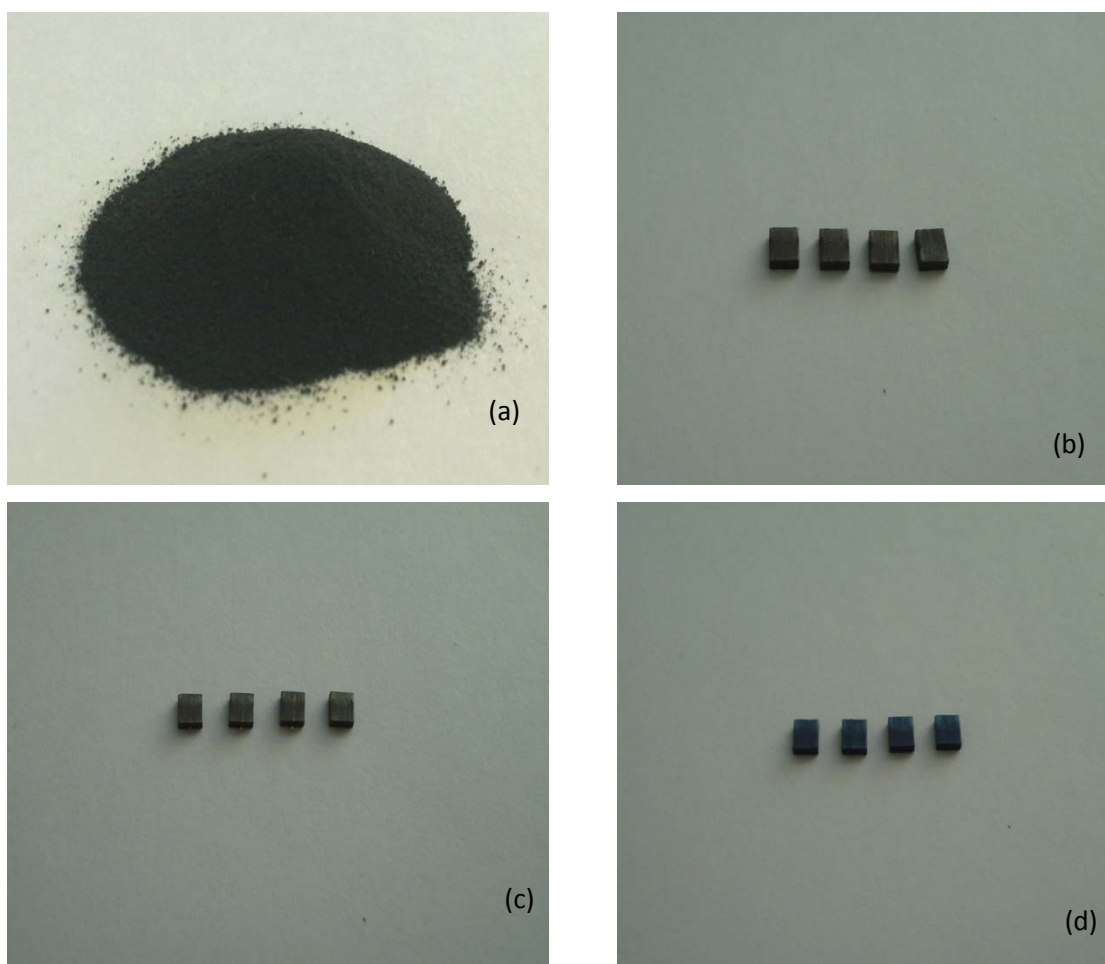
## 4. Materiais e Métodos



#### 4.1 Apresentação dos materiais

Neste trabalho de investigação foram alvo de estudo cinco pós de tântalo, assim como amostras de materiais obtidos em algumas etapas de processamento de um condensador, nomeadamente: três amostras de apenas um dos pós prensados (densidade de prensagem de 5,0, 5,5 e 6,0 g cm<sup>-3</sup>), quarenta e cinco amostras da etapa de sinterização (nove amostras por cada pó de tântalo, para as três densidades de prensagem assim como para três temperaturas de sinterização 1600, 1540 e 1480 °C) e, por fim, quinze amostras após formação de dielétrico (três por cada pó de tântalo para as três densidades de prensagem e apenas uma temperatura de sinterização, 1600 °C).

Os pós de tântalo originais eram muitos similares em termos de aspeto físico, o mesmo se passando com as peças resultantes de cada etapa de processo, independentemente do pó original. Na fig. 25 apresentam-se imagens fotográficas de amostras representativas dos materiais considerados neste trabalho.



**Fig. 25** - Fotografias de amostras representativas de (a) pó de tântalo original, (b) após prensagem, (c) após sinterização e (d) após formação do dielétrico.

## 4.2 Caracterização dos materiais

### 4.2.1 Difração de raios X

A caracterização por difração de raios X (DRX) foi efetuada para todas as amostras recebidas.

No caso dos pós de tântalo, que vieram embalados em vácuo, foi feita sua análise imediatamente, após retirar da embalagem, devido à sua sensibilidade para o oxigénio presente no ar. No entanto, foram realizadas análises posteriores e não se verificaram diferenças nos resultados.

Foi necessário retirar o fio de tântalo nos materiais na forma de peça para uma análise mais correta. Adicionalmente realizou-se também a análise por DRX das peças do pó prensado, após terem sido colocadas numa mufla (Carbolite, CWF 12) a 150 °C durante 3h para remoção do ligante, e ainda após terem sido moídas num moinho de bolas (Pulverisette 23) ou num almofariz de ágata, para que ficassem reduzidas a um pó finamente dividido, o que também se efetuou no caso dos pós de tântalo iniciais para algumas análises.

Os difratogramas foram realizados num Difractómetro Bruker AXS, modelo D8 Advance, operando a 40kV e 30mA, e equipado com goniómetro em configuração  $\theta/\theta$  (porta-amostras imóvel, sendo móvel a fonte de raios X e o detetor) e controlado pelo software DIFFRAC<sup>Plus</sup>. Os parâmetros utilizados para o traçado dos respetivos difratogramas foram: radiação CuK $\alpha$  fendas variáveis V20 (ótica secundária na fonte e no detetor), fendas fixas no detetor de 0,1 e 0,6 (assim como 0,6 e 0,6), incremento angular de 0,02 °, 1s por incremento e varrimento de 2 $\theta$  entre 35 - 125°, e 5 e 75°.

As amostras na forma de pó foram colocadas num porta-amostras de PVC e compactadas com lamela de vidro de forma a garantir uma superfície uniforme e lisa. O material prensado foi também analisado na forma de peça de modo a averiguar eventuais diferenças. As amostras na forma de peça dos materiais obtidos após prensagem, sinterização e formação de dielétrico foram colocadas diretamente no porta-amostras. No entanto, verificou-se, em todos os casos, que a superfície das peças ficava a um nível superior ao da superfície do porta-amostras, onde assentam os pinos de referência, o que provocaria desvios nos ângulos e, portanto, resultados incorretos. Assim, foi necessário, colocar, cuidadosamente, umas finas lamelas de vidro que garantiram que a superfície das peças ficou ao nível correto.



#### 4.2.2 Adsorção de azoto a 77K

Foram caracterizados todos os pós de tântalo, as peças prensadas disponibilizadas e peças selecionadas de entre as obtidas nas etapas seguintes.

Para as peças prensadas e após sinterização foi necessário remover o fio de tântalo que é ligado ao pó na prensagem, e os materiais foram analisados na sua forma original, ou seja, sem moer. Para o caso das amostras prensadas foi necessário colocá-las numa mufla (Carbolite, CWF12) à temperatura de 150 °C durante 3h, de modo a retirar o ligante.

As isotérmicas de adsorção de azoto a 77K foram determinadas, por método manométrico, num aparelho automático Quadrasorb SI, controlado pelo software Quadrawin™, ambos da Quantachrome Instruments. Os gases usados nas análises foram azoto N50 (pureza 99,999%) da ArLíquido e hélio 5.0 (pureza 99,999%) da Linde, sendo o hélio usado para determinação do volume do “espaço morto”, ou seja, volume interno da célula excluindo o volume ocupado pela amostra.

Tendo em conta que os materiais em estudo têm reduzida área superficial específica, foram realizados ensaios em diferentes condições, nomeadamente, usando diferentes quantidades de amostra e diferentes células, com e sem vareta. Estabelecidas as condições, todas as amostras foram analisadas em condições idênticas, nomeadamente, usando células de bolbo largo e com tubo de 9mm de diâmetro externo, e com vareta no interior para reduzir o volume do “espaço morto”.

Para a realização dos ensaios procedeu-se à preparação da amostra na célula e pesagens rigorosas, tomando-se a média de, pelo menos, 5 pesagens para cada amostra. Pesou-se primeiro a célula vazia, depois com a amostra a ser analisada e, por fim, com a vareta de vidro e a tampa. Para os pós de tântalo usou-se entre 7 e 14g e para os restantes materiais entre 6 e 8,5g, condicionado à quantidade cedida.

Seguidamente, as amostras foram todas desgaseificadas em vácuo nas mesmas condições, numa estação MasterPrep™ Degasser, da Quantachrome Instruments, e usando uma taxa de aquecimento de 1 °C min<sup>-1</sup> até à temperatura final de 120 °C, permanecendo 8 h a essa temperatura. Após o arrefecimento da amostra introduziu-se azoto N50 a 1 atm e colocou-se de imediato a tampa, sendo efetuadas pesagens do conjunto. A partir destes e dos resultados das pesagens anteriores determinou-se a massa rigorosa da amostra desgaseificada.

#### 4.2.3 Adsorção de cripton a 77K

As análises, por adsorção de cripton a 77K foram realizadas apenas a alguns dos materiais, nomeadamente, para dois pós de tântalo, um material prensado para a densidade de prensagem de  $6,0 \text{ g cm}^{-3}$ , para dois materiais sinterizados a  $1600^\circ\text{C}$  e para duas densidades de prensagem,  $5,0$  e  $6,0 \text{ g cm}^{-3}$ .

Tal como para a adsorção de azoto, foi removido o fio de tântalo das peças prensadas e sinterizadas, bem como o ligante das prensadas.

As medidas de adsorção de cripton, a 77K, foram realizadas, por método manométrico, num aparelho automático Autosorb iQ, controlado pelo software AsiQwin™, ambos da Quantachrome Instruments. Os gases utilizados na realização das análises foram o cripton 4.0 (pureza  $\geq 99,99\%$ ) e o hélio 5.0 (pureza  $99,999\%$ ), ambos da Linde, sendo o hélio usado para a determinação do volume de “espaço morto”.

A preparação da célula com amostra e as pesagens foram realizadas de forma análoga à descrita na secção anterior.

Seguidamente procedeu-se à colocação da célula na estação de degaseificação, inserida no aparelho onde se realizou a adsorção de cripton a 77K. As amostras foram todas degaseificadas em vácuo, usando uma taxa de aquecimento de  $1^\circ\text{C min}^{-1}$  até à temperatura final de  $120^\circ\text{C}$ , permanecendo 8h a essa temperatura. Após o arrefecimento da amostra introduziu-se azoto N50 a 1atm e colocou-se de imediato a tampa, sendo efetuadas pesagens do conjunto. A partir dos resultados das pesagens anteriores determinou-se a massa rigorosa da amostra degaseificada.

#### 4.2.4 Picnometria de hélio

A análise por picnometria de hélio foi realizada apenas a alguns dos materiais, nomeadamente, para os pós de tântalo originais, um material prensado para a densidade de prensagem de  $6,0 \text{ g cm}^{-3}$ , e após sinterização a  $1600^\circ\text{C}$ , bem como após formação do dielétrico e para as três densidades de prensagem,  $5,0$ ,  $5,5$  e  $6,0 \text{ g cm}^{-3}$ . Em todos os casos se retirou o fio exterior e, adicionalmente, nos materiais após etapa de prensagem foi retirado o ligante.

A determinação da densidade por picnometria de hélio, foi efetuada no aparelho AccuPyc 1330, da Micromeritics, usando hélio 4.6 (pureza  $99,996\%$ ) da Linde.

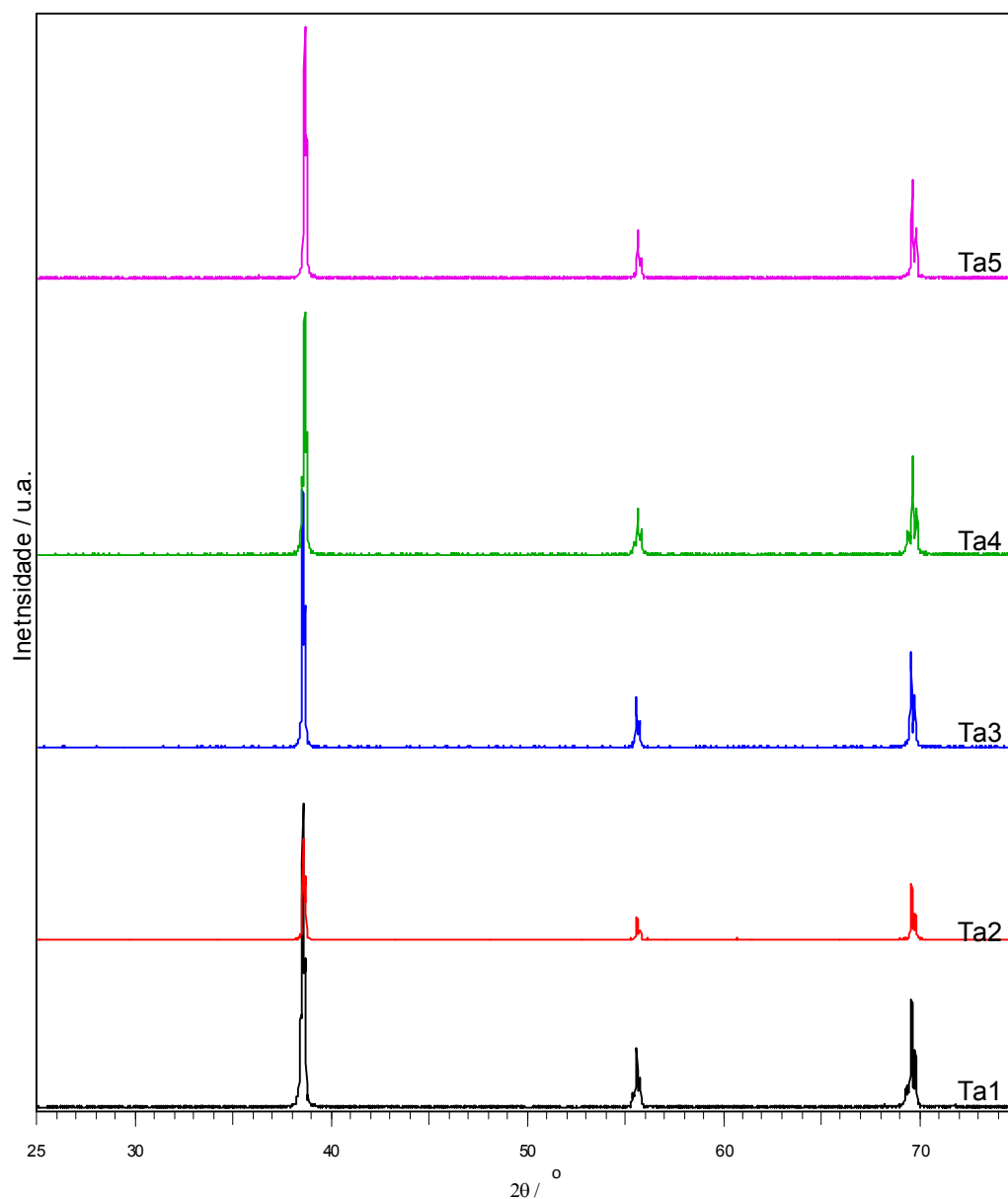
## 5.Resultados e Discussão



## 5.1 Caracterização por difração de raios X

### 5.1.1 Pós de tântalo iniciais

Foram analisados pós de Tântalo da gama [18 – 23K], cedidos pela empresa KEMET, e que foram identificados como Ta1, Ta2, Ta3, Ta4 e Ta5. Os difratogramas, representados entre 25 e 75° (2 $\theta$ ) e entre 35 e 125° (2 $\theta$ ) encontram-se, respectivamente, nas figs. 26 e 27.



**Fig. 26** - Difratogramas de raios X obtidos para os pós de tântalo iniciais.

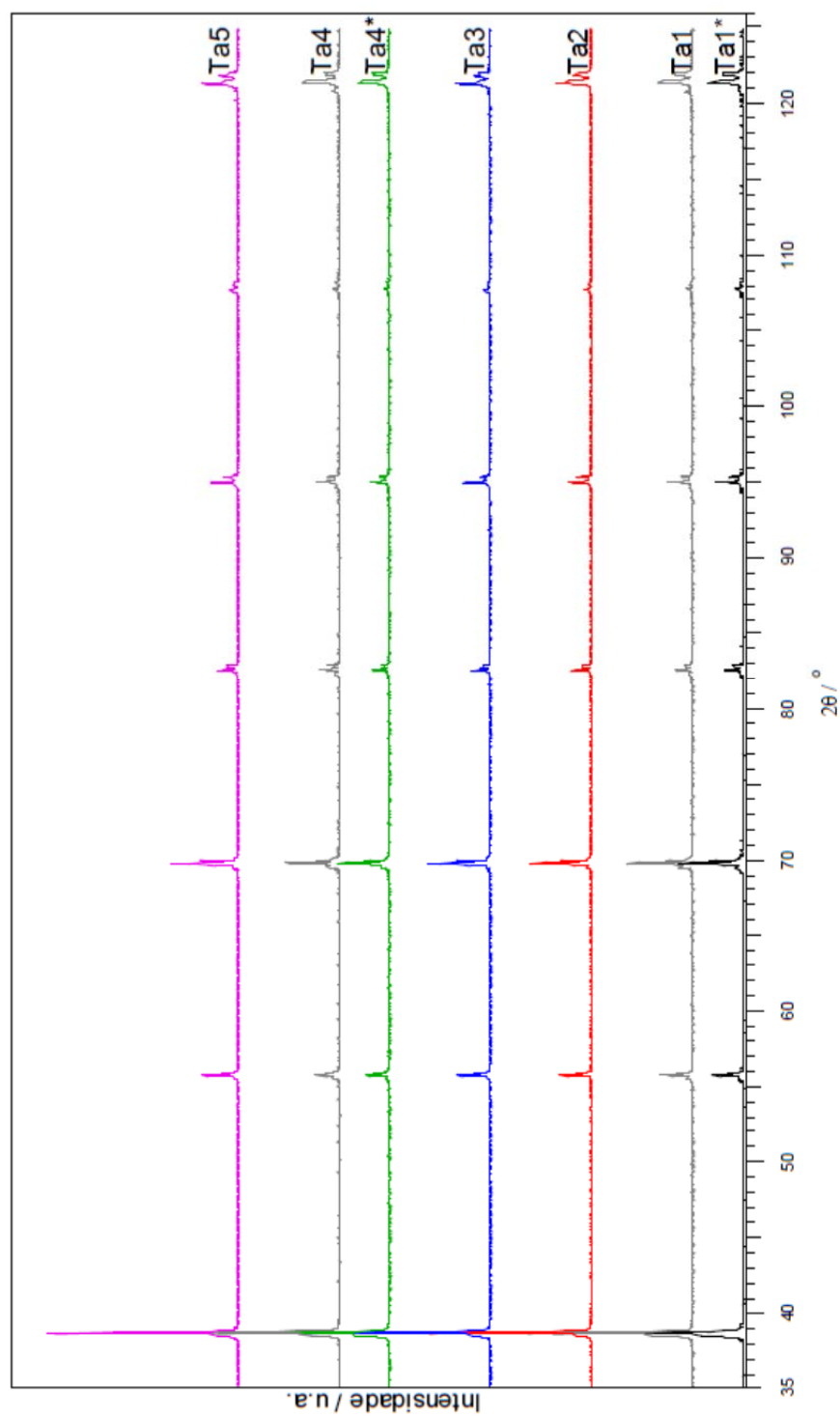


Fig. 27 - Difratogramas de raios X obtidos para os pós de tântalo iniciais, e para Ta1 e Ta4 após degaseificação a 120 °C, sendo estes assinalados com\*.

Verifica-se que todos os difratogramas exibem um conjunto de picos que, numa primeira análise no programa EVA da Bruker, puderam ser atribuídos ao tântalo com célula unitária cúbica de corpo centrado. Por comparação dos valores de  $d_{hkl}$ , calculados utilizando a lei de Bragg, com os valores de  $d_{hkl}$  da ficha 04-0788 da base de dados do International Centre of Diffraction Data (ICDD), foi possível fazer a indexação aos planos (110), (200), (211), (220), (310), (222) e (321) [59].

Mediante os difratogramas apresentados e a comparação com a listagem de picos nas fichas 25 – 1280 e 88 – 2338 (ICDD) [59], respetivamente, de  $\beta$ -Ta (sistema tetragonal) e de Ta com célula unitária cúbica de faces centradas, confirma-se a inexistência destas outras fases de tântalo.

Numa análise cuidada dos difratogramas, pode verificar-se que, em todos os casos, aos picos mais intensos a cerca de 56, 70, 83, 95, 108 e 122° ( $2\theta$ ) está associado outro a maior  $2\theta$ , mas muito próximo, e de menor intensidade, o que se confirmou dever-se ao desdobramento correspondente a  $K\alpha_1$  e  $K\alpha_2$ . O equipamento não tem monocromador para eliminação de  $K\alpha_2$ , e, sendo assim, o feixe de raios X apresenta radiações com diferentes comprimentos de onda,  $\lambda$ , e que são difratados a diferentes ângulos,  $\theta$ , por planos com igual valor de  $d_{hkl}$ . Para confirmar, calcularam-se os valores de  $d_{hkl}$  usando a lei de Bragg (equação 3.4) e os valores  $\lambda_1$  e  $\lambda_2$  correspondentes  $K\alpha_1$  e  $K\alpha_2$ . Em seguida, calcularam-se os valores de parâmetro de célula unitária,  $a$ , recorrendo à equação 3.5 para o sistema cúbico. Em todos os casos se obteve idêntico valor de  $a$ , e intensidades relativas esperadas, confirmando que cada par corresponde a picos resultantes de difração das radiações  $K\alpha_1$  e  $K\alpha_2$  do cobre.

Na tabela 5.1 apresentam-se os valores de  $a$ , obtidos a partir dos três picos mais intensos dos difratogramas apresentados na fig. 27, bem como os correspondentes valores de volume de célula unitária. São apresentados também os valores que se obtiveram usando o programa Cellref, e que são praticamente idênticos. No que respeita aos difratogramas da fig. 28, apresentam-se no Apêndice A, os resultados da listagem dos picos, respetiva indexação e dos cálculos realizados, bem como os valores que se obtiveram usando o programa Cellref. Verifica-se ainda que as intensidades relativas se encontram muito próximas dos valores da ficha 04-0788 (ICDD) [59] para o tântalo apenas se constatando que para ângulos maiores existe uma diferença ligeiramente maior, mas que, no entanto, não é muito significativa.

Como se pode verificar os valores de  $a$  obtidos a partir dos difratogramas apresentados nas figs. 27 e 28 são, na generalidade, muito semelhantes, e apenas ligeiramente inferiores ao valor tabelado (ficha 04-0788) [59], sendo este 0,33058nm.

**Tabela 5.1.** Parâmetros da célula unitária, obtidos por difração de raios X, para as amostras de pós de tântalo iniciais e após serem moídas num moinho de bolas ou num almofariz de ágata (assinaladas por #).

Amostra	$a_{\text{exp}} / \text{nm}$	$\sigma / 10^{-4} \text{ nm}$	$V_{\text{exp}} / \text{nm}^3$	$a_{\text{calculado}} / \text{nm}$	$V_{\text{calculado}} / \text{nm}^3$
Ta1	0,3302	0,97	0,0360	0,3303	0,0360
Ta1 <sup>#</sup>	0,3300	2,06	0,0360	0,3301	0,0360
Ta2	0,3301	2,32	0,0360	0,3302	0,0360
Ta2 <sup>#</sup>	0,3303	1,41	0,0360	0,3303	0,0360
Ta3	0,3303	1,51	0,0360	0,3305	0,0361
Ta3 <sup>#</sup>	0,3303	3,17	0,0360	0,3304	0,0361
Ta4	0,3298	2,98	0,0359	0,3300	0,0359
Ta4 <sup>#</sup>	0,3301	1,30	0,0360	0,3302	0,0360
Ta5	0,3298	3,68	0,0359	0,3300	0,0360
Ta5 <sup>#</sup>	0,3303	8,94	0,0360	0,3304	0,0361

Nos difratogramas de Ta1 e Ta4, observa-se a existência de um pico adicional, a 2 $\theta$  ligeiramente inferior, associado a cada um dos vários picos, com exceção do primeiro, o que para os restantes pós não se verifica. Os valores de parâmetro de célula unitária, correspondentes a esses picos adicionais, são 0,3313 e 0,3310 nm, respetivamente, para Ta1 e Ta4. A existência dos picos adicionais, só pôde ser observada com a utilização de fendas de 0,1 e 0,6 mm uma vez que usando fendas de 0,6 e 0,6 mm, tal não foi possível, observando-se apenas um alargamento dos picos.

Tal como foi referido anteriormente na secção 4.2., foi também moído finamente o pó de cada amostra com o intuito de verificar se haveria alguma influência da granulometria, uma vez que os materiais apresentavam também partículas um pouco grosseiras. No entanto, os difratogramas obtidos para cada pó finamente triturado e na sua forma original são idênticos, apresentando os mesmos picos. Os valores de parâmetro da célula unitária são praticamente iguais tal se pode verificar pela tabela 5.1.

Com o intuito de tentar esclarecer a origem do pico adicional junto de alguns dos picos de Ta colocou-se a hipótese de poderem existir algumas impurezas como Na, Ti, Nb, Cr, Fe e Ni. Este tipo de elementos, poderiam surgir separados do metal Ta como outras fases cristalinas. No caso de Na, poderia surgir como impureza cristalina uma vez que este elemento é utilizado como redutor na produção do pó de tântalo, mas não poderá ser porque, apesar de a célula unitária ser também cúbica de corpo centrado, o seu valor de  $a$  é muito superior ao do Ta e inclusive ao valor do pico adicional. Assim, os três primeiros picos do Na, que de acordo com as fichas 22-0948 e 88-2330 (ICDD) [59] são os de intensidade mais elevada, surgiriam



para  $29.4$ ,  $42.1$  e  $52.2^\circ$  ( $2\theta$ ) o que não se observa nos difratogramas de Ta. No caso de Ti quando analisados os picos da ficha 44-1294 [59] para Ti (sistema hexagonal), alguns estariam sobrepostos com picos de Ta, mas o pico mais intenso do Ti deveria surgir a  $40^\circ$  ( $2\theta$ ) e outro também intenso a  $35.1^\circ$  ( $2\theta$ ) o que não se observa nos difratogramas apresentados. No caso de Nb, este elemento é muito semelhante a Ta, sendo muito difícil de diferenciá-los, nomeadamente nos difratogramas. De acordo com as fichas 34 – 0370 e 35-0370 [59] o Nb apresenta também uma célula unitária cúbica de corpo centrado com  $a$  de  $0,33033$  ou  $0,33066$  nm, ou seja, praticamente igual ao Ta e consequentemente o pico adicional não pode ser justificado pelo Nb com base na informação disponível. Sendo assim, os picos do Nb coincidem com os picos de Ta e não é possível distinguir. No entanto as intensidades relativas são mais consistentes com o Ta. No caso de Cr e Fe (fichas 06-0694 e 06-0696 [59]) embora o tipo de célula unitária seja semelhante à de Ta as intensidades relativas se encontrem próximas das de Ta, os picos não coincidem com os picos de Ta mas não aparecem no difratograma e os valores de  $a$  são inferiores aos do Ta, não explicando assim o pico adicional. Por último para Ni, cuja célula unitária é cúbica de faces centradas, os picos previstos com base na ficha 04 – 0850 [59] também não aparecem nos difratogramas. Desta forma, verifica-se a inexistência destas eventuais impurezas cristalinas metálicas separadas de Ta.

Procedeu-se à verificação das especificações de impurezas, cedidas pela empresa KEMET [38]. Verifica-se que Na, Cr, Fe e Ni se encontram em menor quantidade nos pós Ta1 e Ta4 do que nos restantes, enquanto que o Ti não aparece individualizada e relativamente ao Nb não consta informação para os dois pós em causa.

Por último, e com base numa análise cuidada à especificação dos pós de tântalo cedida pela empresa KEMET, verifica-se que o elemento que se encontra em maior quantidade (ppm) nas amostras de pós iniciais de Ta1 e Ta4 é o oxigénio e superior à das restantes amostras. Como o intuito de tentar esclarecer procedeu-se à análise de pós de tântalo Ta1 e Ta4 desgaseificados a  $120^\circ\text{C}$  sob vácuo. Pode verificar-se na fig. 28 que os difratogramas dos materiais desgaseificados não apresentam o pico adicional. O valor de  $a$  para os materiais desgaseificados é de  $0,3303$  e  $0,3300$  nm para Ta1 e Ta4, respetivamente, ou seja, praticamente igual.

Mediante a presença do pico adicional quando a amostra não está desgaseificada e a ausência do mesmo quando a amostra está desgaseificada, sugere que o pó de tântalo pode apresentar uma impureza que quando sujeita a uma certa temperatura é “eliminada”, podendo indicar gases dissolvidos, como oxigénio. Deve notar-se, contudo, que por considerações geométricas e com base no valor de  $a$ , se verifica que as distâncias entre os

átomos de Ta que formam um interstício octaédrico distorcido na estrutura cúbica de corpo centrado são curtas para poder acomodar molécula de O<sub>2</sub>.

### 5.1.2 Materiais após a etapa de prensagem

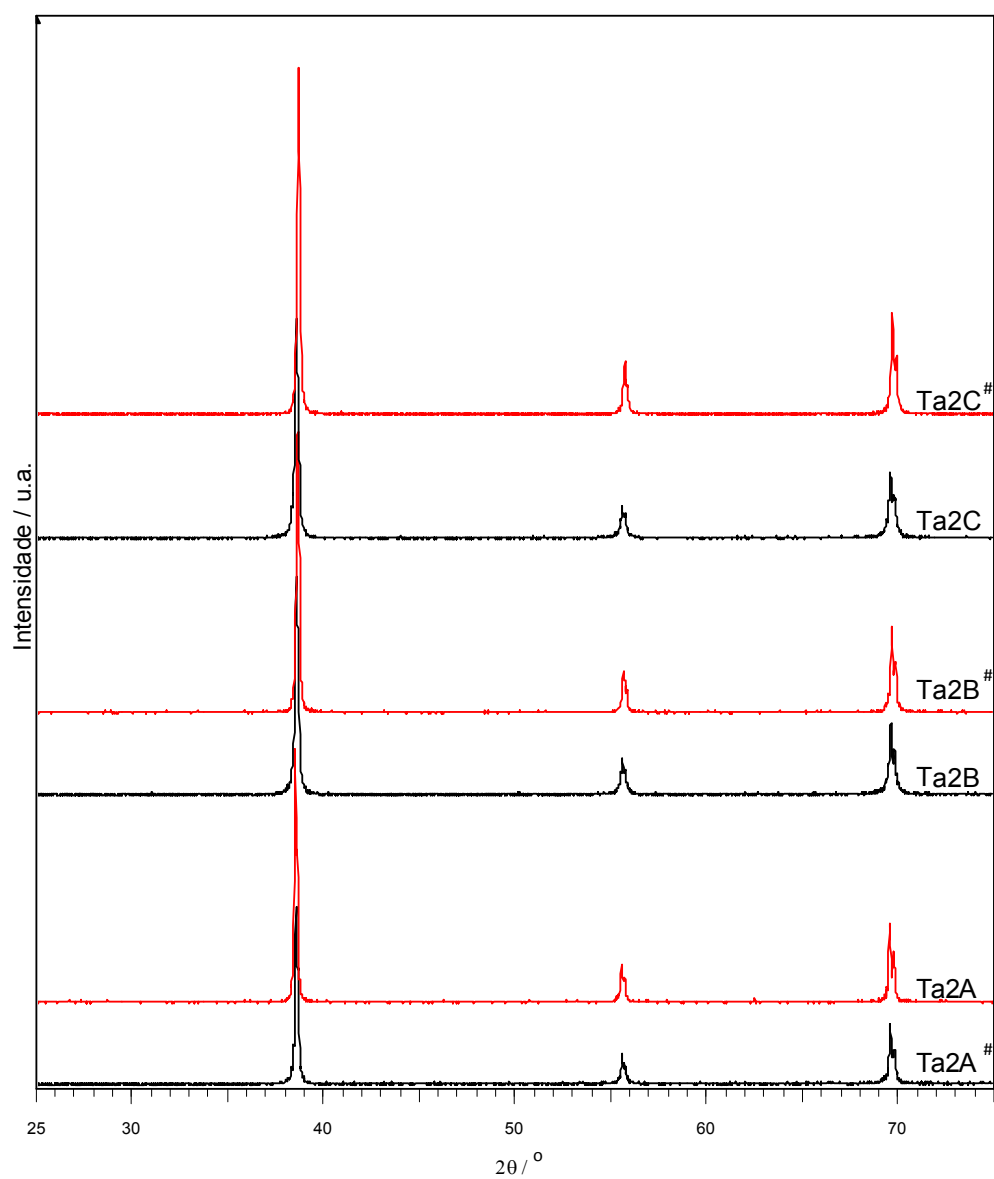
A segunda etapa na produção de condensadores de tântalo é a prensagem do pó de tântalo. De modo a verificar se ocorreu ou não alteração do mesmo pó nesta fase, foi efetuada a análise por DRX para Ta<sub>2</sub> após ter sido prensado usando três densidades de prensagem. Foi analisado apenas Ta<sub>2</sub> após prensagem, pois apenas essas amostras prensadas foram cedidas pela empresa KEMET. Os materiais resultantes da aplicação de 5,0, 5,5 e 6,0 g cm<sup>-3</sup> são designados, respetivamente, por Ta2A, Ta2B e Ta2C.

Na fig. 28 e na tabela 5.2 são apresentados, respetivamente, os difratogramas e os valores de parâmetros de célula unitária, bem como os valores que se obtiveram usando o programa Cellref. No Apêndice A são apresentados os resultados da listagem dos picos, respetiva indexação e resultados dos cálculos realizados. Os valores apresentados foram calculados de forma análoga à realizada para os pós de tântalo iniciais.

Foi removido o fio de tântalo. Também se verificou ser necessário colocar umas finas lamelas no porta-amostras, de forma que a superfície das peças ficasse ao nível correto, uma vez que sem as lamelas ficavam a um nível superior ao da superfície do porta-amostras, tal como foi referido na seção 4.2.1. Para cada amostra foram obtidos difratogramas, para a amostra na forma de peça e após esta ser moída num almofariz de ágata de modo a verificar se existiria alguma diferença.

Os materiais após a etapa de prensagem foram também analisados com e sem ligante, com o intuito de verificar a existência de alguma alteração na presença ou ausência do mesmo, no entanto não foram verificadas diferenças quer a nível de difratogramas (qualidade e quantidade de picos) quer a nível de **a** ou intensidade relativa. Foram utilizados como meio de análise os difratogramas com a presença de ligante pois o ligante é utilizado para a etapa de prensagem.

Mediante os difratogramas obtidos é de notar que não são verificadas diferenças quando o material se encontra em duas formas diferentes, isto é, sob a forma de peça ou após esta ser moída, apresentando em ambos os casos os picos característicos do tântalo com célula unitária cúbica de corpo centrado. Pode observar-se que os materiais resultantes da etapa de prensagem apresentam difratogramas e parâmetros de célula unitária semelhantes aos dos pós iniciais. Mediante a tabela no Apêndice A observa-se que as intensidades relativas



**Fig. 28** - Difratomogramas de raios X das amostras de Ta2A, Ta2B e Ta2C (Ta2 após a etapa de prensagem) na forma de peça e após serem moídas num almofariz de ágata, sendo assinaladas por # acrescentado à designação da amostra.

**Tabela 5.2.** Parâmetros da célula unitária, obtidos por difração de raios X, para as amostras de Ta2A, Ta2B e Ta2C na forma de peça e após serem moídas num almofariz de ágata (assinaladas por #).

Amostra	$a_{\text{exp}}/\text{nm}$	$\sigma / 10^{-4} \text{ nm}$	$V / \text{nm}^3$	$a_{\text{calculado}}/\text{nm}$	$V_{\text{calculado}} / \text{nm}^3$
Ta2A	0,3301	2,00	0,0360	0,3302	0,0360
Ta2A <sup>#</sup>	0,3304	0,58	0,0361	0,3305	0,0361
Ta2B	0,3301	1,15	0,0360	0,3302	0,0360
Ta2B <sup>#</sup>	0,3297	2,12	0,0358	0,3300	0,0360
Ta2C	0,3302	1,53	0,0360	0,3302	0,0360
Ta2C <sup>#</sup>	0,3294	2,83	0,0357	0,3297	0,0358

se encontram bastante semelhante às intensidades relativas tabeladas (ficha 04-0788) [59]. No que diz a valores de **a** estes continuam a ser mais baixos que o valor tabelado (ficha 04-0788) [59]. Não são verificadas diferenças a nível de difratogramas obtidos para as três densidades de prensagem.

Foram também traçados difratogramas entre 35 e 125° (2 $\theta$ ), com o intuito de averiguar eventual ocorrência de diferenças a nível de intensidade ou alargamento dos picos e de valores de **a**. Só foi possível realizar esta análise para Ta2B e Ta2C, devido a fragilidade de Ta2A obtido com menor densidade de prensagem. Pode dizer-se que os difratogramas e os valores de **a**, sendo 0,3302 e 0,3303nm, respetivamente, para Ta2B e Ta2C, são muito semelhantes aos da Tabela 5.2. o que indica que a análise pode ser feita para os difratogramas obtidos entre 5 e 75 °(2 $\theta$ ).

### 5.1.3 Materiais após a etapa de sinterização

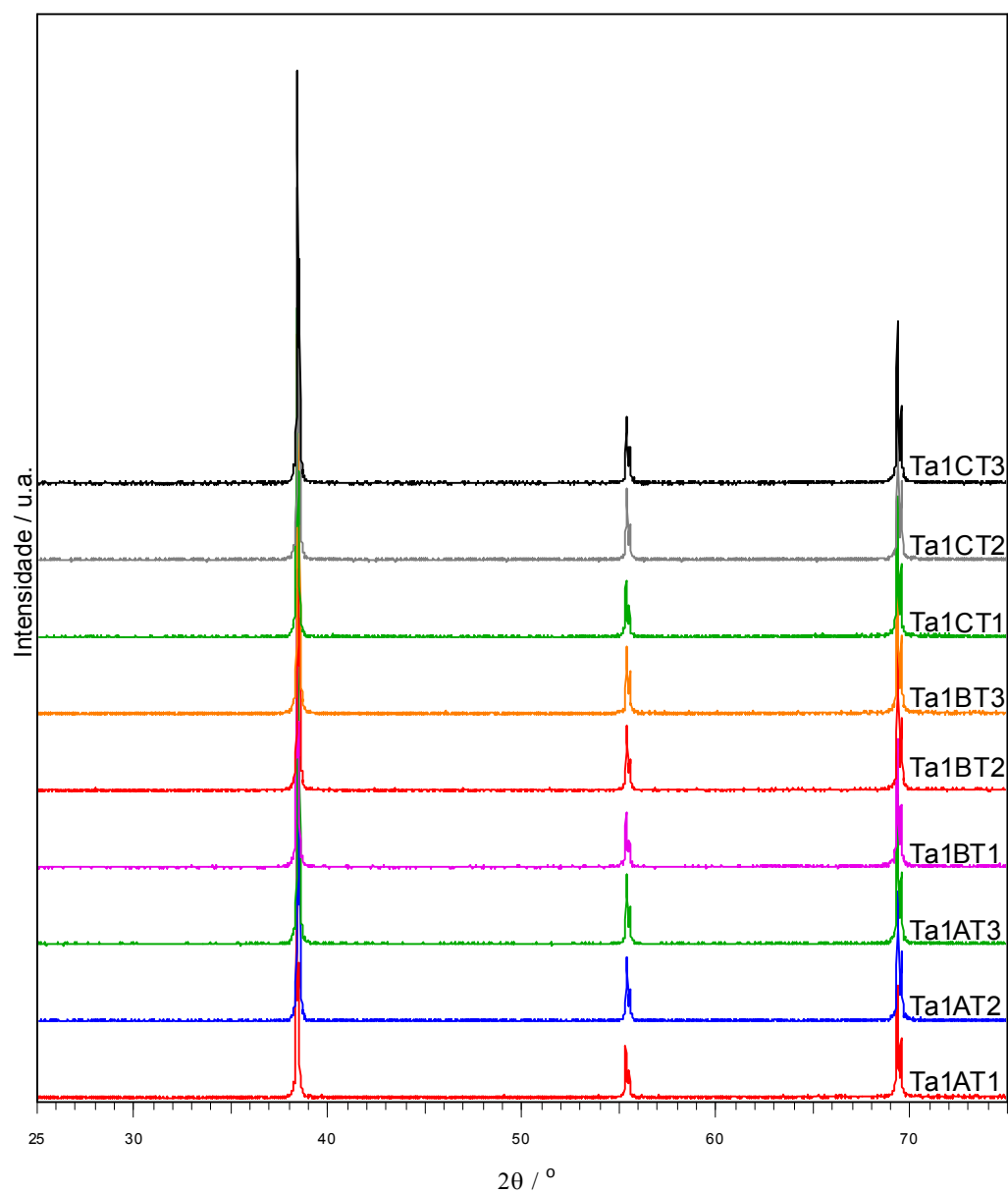
Após prensado o pó de tântalo, é realizada a sinterização a elevada temperatura (tipicamente entre 1500 °C e 2000 °C) sob vácuo. No presente trabalho para cada um dos pós de tântalo foram realizados 9 ensaios, sendo que para cada uma das três densidades, as peças foram sujeitas a três temperaturas de sinterização. As três temperaturas de sinterização usadas neste estudo estão compreendidas naquela gama, sendo T1 a temperatura de 1600 °C, T2 a temperatura de 1540 °C e T3 a temperatura de 1480 °C.

Nas fig. 29 a 33 e nas tabelas 5.3 a 5.7 são apresentados, respetivamente, os difratogramas e os valores de parâmetros de célula unitária. No Apêndice A são apresentados os resultados da listagem dos picos, respetiva indexação e dos cálculos realizados, bem como os valores que se obtiveram usando o programa Cellref. Os valores apresentados foram calculados de forma análoga à realizada para os pós de Tântalo iniciais. Foram traçados para todos os materiais após sinterização difratogramas entre 5 e 75° (2 $\theta$ ) verificando-se que não existem diferenças a nível dos mesmos e que em todos os casos as intensidades relativas (Apêndice A) são semelhantes às tabeladas (ficha 04-0788) [59], verifica-se também em todos os casos que se continua a evidenciar que o sistema cristalino é cúbico tendo como célula unitária a cúbica de corpo centrado, isto devido à inexistência de picos indicativos de sistema cúbico com célula unitária de faces centradas ou de sistema tetragonal (fichas 88 – 2338, 25 – 1280) [59].

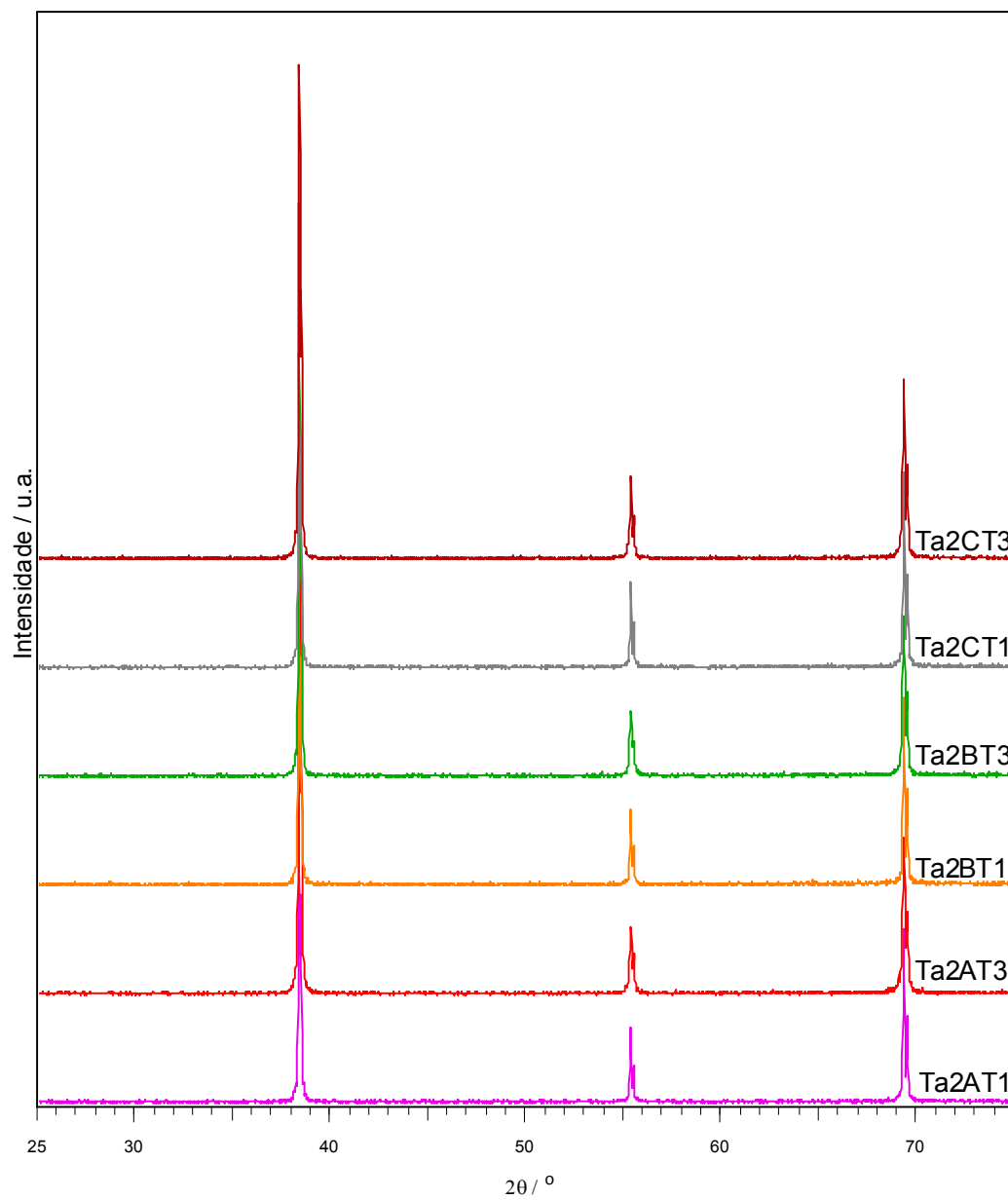
No que diz respeito aos valores de **a**, obtidos para as amostras resultantes de Ta1, Ta2, Ta3, Ta4 e Ta5, pode verificar-se que são ligeiramente superiores, em todos os casos, ao valor tabelado (0,33058 nm) e também aos valores de Ta1, Ta2, Ta3, Ta4 e Ta5 iniciais. Para os materiais resultantes de Ta2 após sinterização os valores de **a** são também superiores aos valores de Ta2 após prensagem. Os valores são semelhantes para diferentes temperaturas de sinterização.

Verifica-se por último, que pelos difratogramas obtidos entre 5 e 75° (2 $\theta$ ), para as amostras sinterizadas de Ta1 e Ta4 não são observados os picos adicionais que se verificaram nos pós de tântalo iniciais, Ta1 e Ta4 (sem estarem sujeitos a desgaseificação). Foram também traçados para algumas amostras sinterizadas difratogramas entre 35 e 125° (2 $\theta$ ) de modo a verificar se os valores de **a** eram semelhantes verificando-se que esses valores são similares.

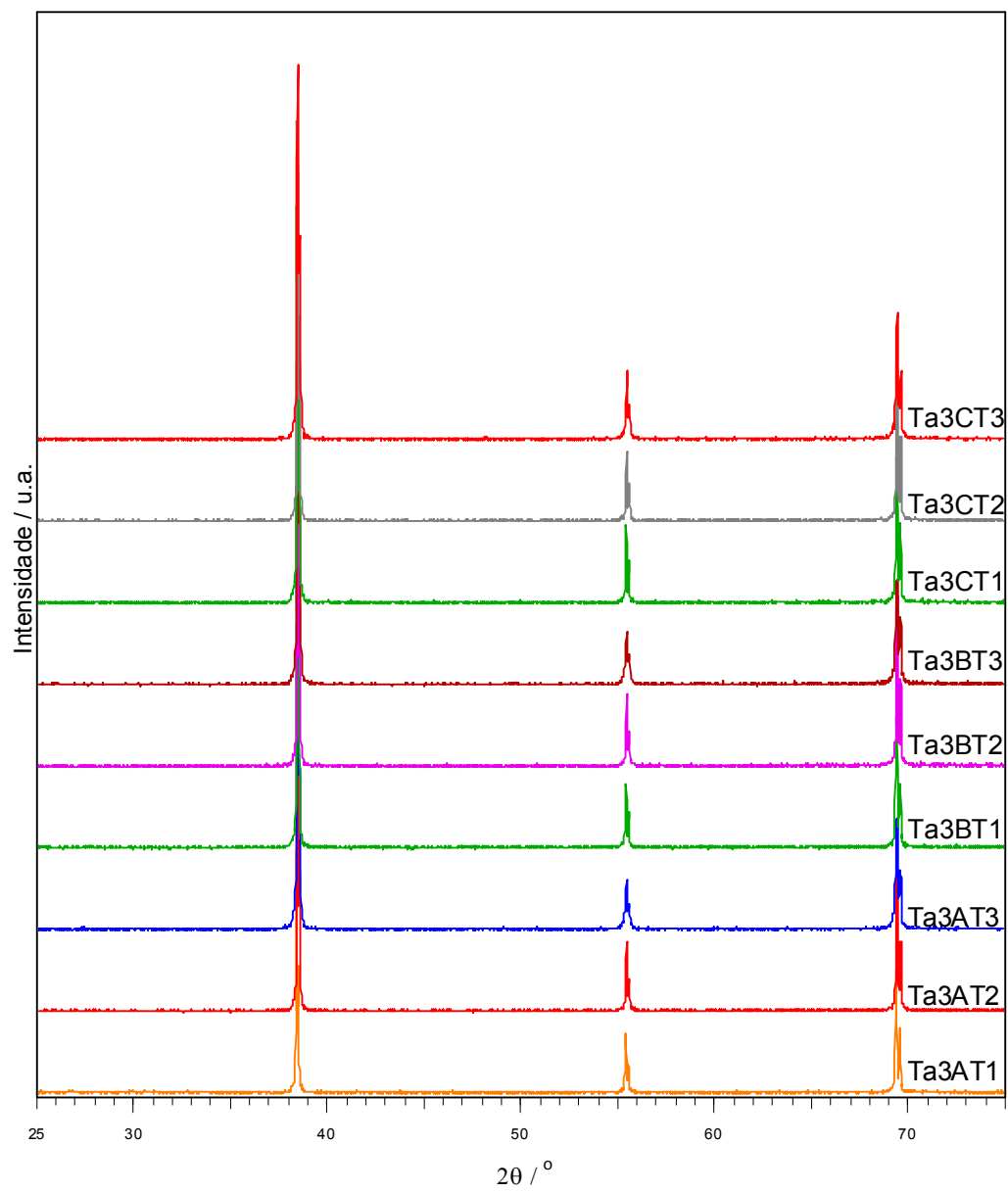
Não se observam diferenças significativas quer a nível de temperatura ou de densidade de prensagem. No entanto, para a maioria dos materiais após a etapa de sinterização se verifica que o maior valor de **a** surge para a temperatura de sinterização T1 (1600 °C).



**Fig. 29** - Difratomogramas de raios X das amostras de Ta1 após a etapa de sinterização.

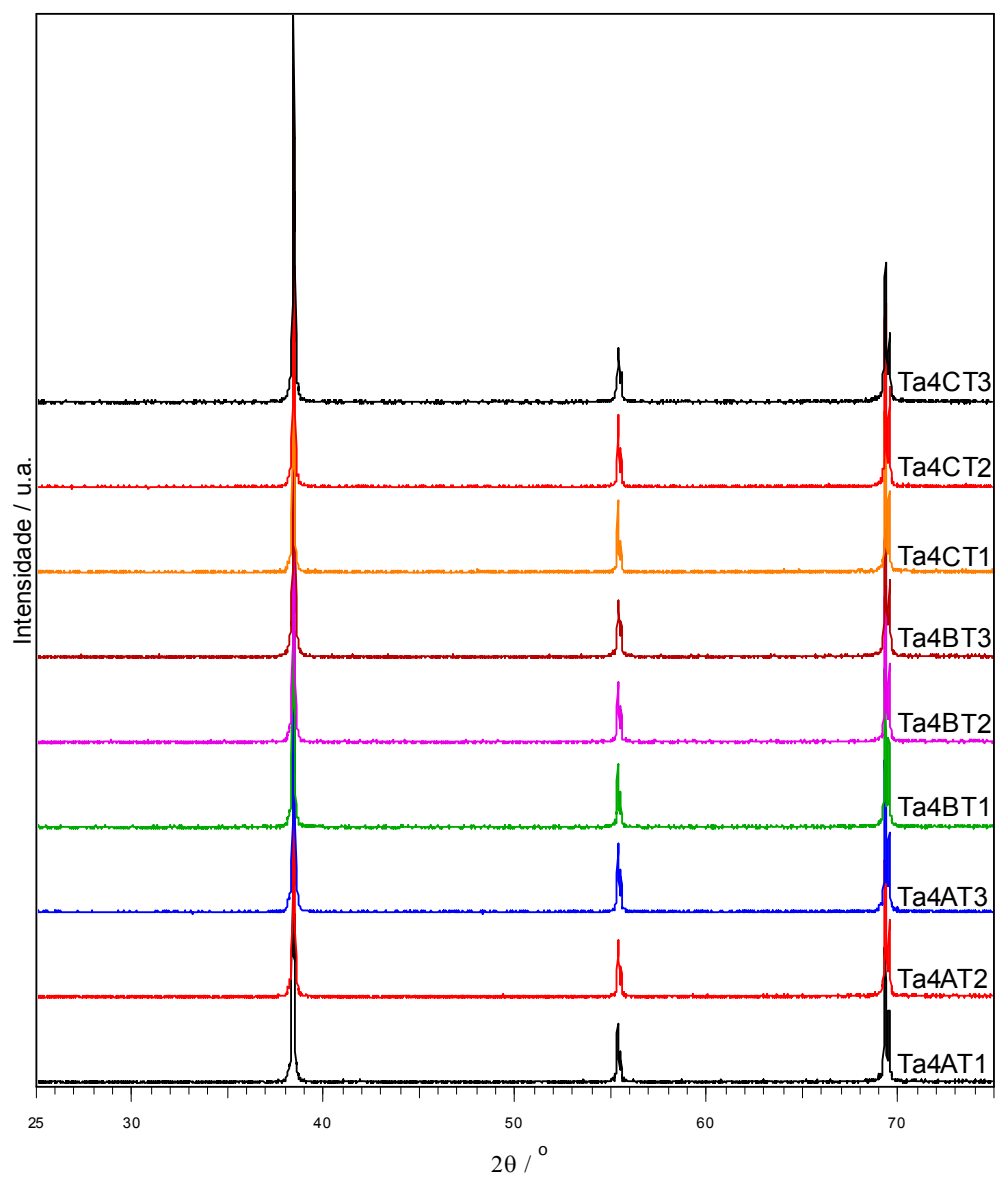


**Fig. 30** - Difratomogramas de raios X das amostras de Ta<sub>2</sub> após a etapa de sinterização.

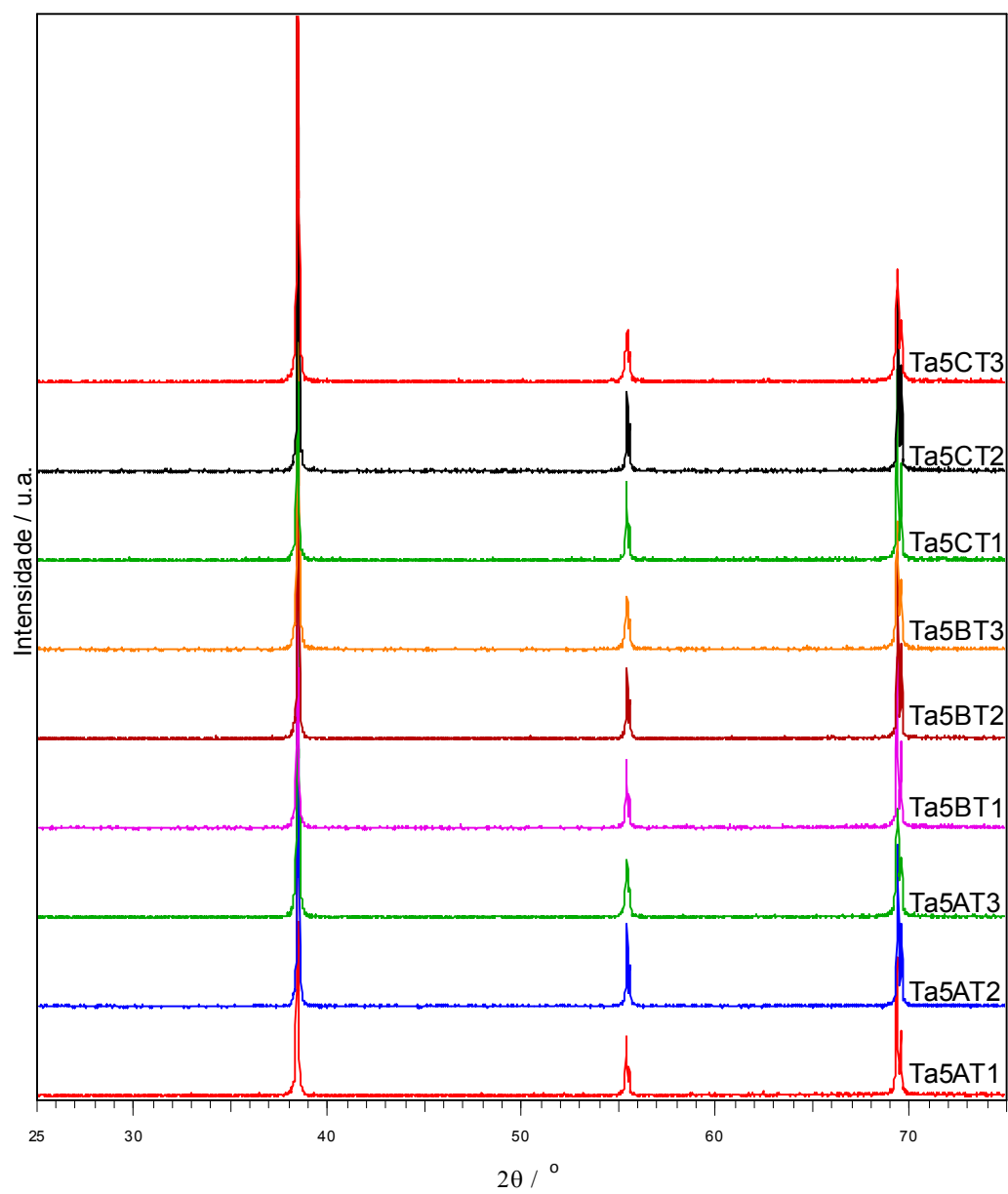


**Fig. 31** - Difratogramas de raios X das amostras de Ta<sub>3</sub> após a etapa de sinterização.





**Fig. 32** - Difratomogramas de raios X das amostras de Ta4 após a etapa de sinterização.



**Fig. 33** - Difratomogramas de raios X das amostras de Ta5 após a etapa de sinterização.

**Tabela 5.3.** Parâmetros da célula unitária, obtidos por difração de raios X, para as amostras de Ta1 após a etapa de sinterização.

Amostra	$a_{\text{exp}}/\text{nm}$	$\sigma/10^{-4}\text{ nm}$	$V/\text{nm}^3$	$a_{\text{calculado}}/\text{nm}$	$V_{\text{calculado}}/\text{nm}^3$
Ta1AT1	0,3315	0,52	0,0364	0,3315	0,0364
Ta1AT2	0,3312	1,10	0,0363	0,3313	0,0364
Ta1AT3	0,3312	0,87	0,0363	0,3314	0,0364
Ta1BT1	0,3315	0,25	0,0364	0,3315	0,0364
Ta1BT2	0,3313	0,20	0,0364	0,3313	0,0364
Ta1BT3	0,3314	1,11	0,0364	0,3314	0,0364
Ta1CT1	0,3316	0,51	0,0364	0,3315	0,0364
Ta1CT2	0,3313	1,55	0,0364	0,3313	0,0364
Ta1CT3	0,3313	1,29	0,0364	0,3314	0,0364

**Tabela 5.4.** Parâmetros da célula unitária, obtidos por difração de raios X, para as amostras de Ta2 após a etapa de sinterização.

Amostra	$a_{\text{exp}}/\text{nm}$	$\sigma/10^{-4}\text{ nm}$	$V/\text{nm}^3$	$a_{\text{calculado}}/\text{nm}$	$V_{\text{calculado}}/\text{nm}^3$
Ta2AT1	0,3313	0,56	0,0364	0,3313	0,0364
Ta2AT3	0,3313	6,36	0,0364	0,3313	0,0364
Ta2BT1	0,3313	0,21	0,0364	0,3314	0,0364
Ta2BT3	0,3313	0,31	0,0363	0,3313	0,0364
Ta2CT1	0,3313	0,32	0,0364	0,3313	0,0364
Ta2CT3	0,3312	1,19	0,0363	0,3313	0,0363

**Tabela 5.5.** Parâmetros da célula unitária, obtidos por difração de raios X, para as amostras de Ta3 após a etapa de sinterização.

Amostra	$a_{\text{exp}}/\text{nm}$	$\sigma/10^{-4}\text{ nm}$	$V/\text{nm}^3$	$a_{\text{calculado}}/\text{nm}$	$V_{\text{calculado}}/\text{nm}^3$
Ta3AT1	0,3314	0,98	0,0364	0,3313	0,0364
Ta3AT2	0,3311	0,33	0,0363	0,3311	0,0363
Ta3AT3	0,3311	1,30	0,0363	0,3312	0,0363
Ta3BT1	0,3313	0,78	0,0364	0,3313	0,0364
Ta3BT2	0,3311	1,19	0,0363	0,3311	0,0363
Ta3BT3	0,3311	0,60	0,0363	0,3312	0,0363
Ta3CT1	0,3312	1,03	0,0363	0,3313	0,0364
Ta3CT2	0,3311	0,97	0,0363	0,3311	0,0363
Ta3CT3	0,3310	1,47	0,0363	0,3312	0,0363

**Tabela 5.6.** Parâmetros da célula unitária, obtidos por difração de raios X, para as amostras de Ta4 após a etapa de sinterização.

Amostra	$a_{\text{exp}}/\text{nm}$	$\sigma/10^{-4}\text{ nm}$	$V/\text{nm}^3$	$a_{\text{calculado}}/\text{nm}$	$V_{\text{calculado}}/\text{nm}^3$
Ta4AT1	0,3315	0,39	0,0364	0,3315	0,0364
Ta4AT2	0,3313	0,98	0,0364	0,3314	0,0364
Ta4AT3	0,3314	1,79	0,0364	0,3314	0,0364
Ta4BT1	0,3315	0,65	0,0364	0,3315	0,0364
Ta4BT2	0,3314	0,61	0,0364	0,3314	0,0364
Ta4BT3	0,3314	1,00	0,0364	0,3314	0,0364
Ta4CT1	0,3314	0,57	0,0364	0,3315	0,0364
Ta4CT2	0,3314	1,33	0,0364	0,3314	0,0364
Ta4CT3	0,3314	1,17	0,0364	0,3314	0,0364

**Tabela 5.7.** Parâmetros da célula unitária, obtidos por difração de raios X, para as amostras de Ta5 após a etapa de sinterização.

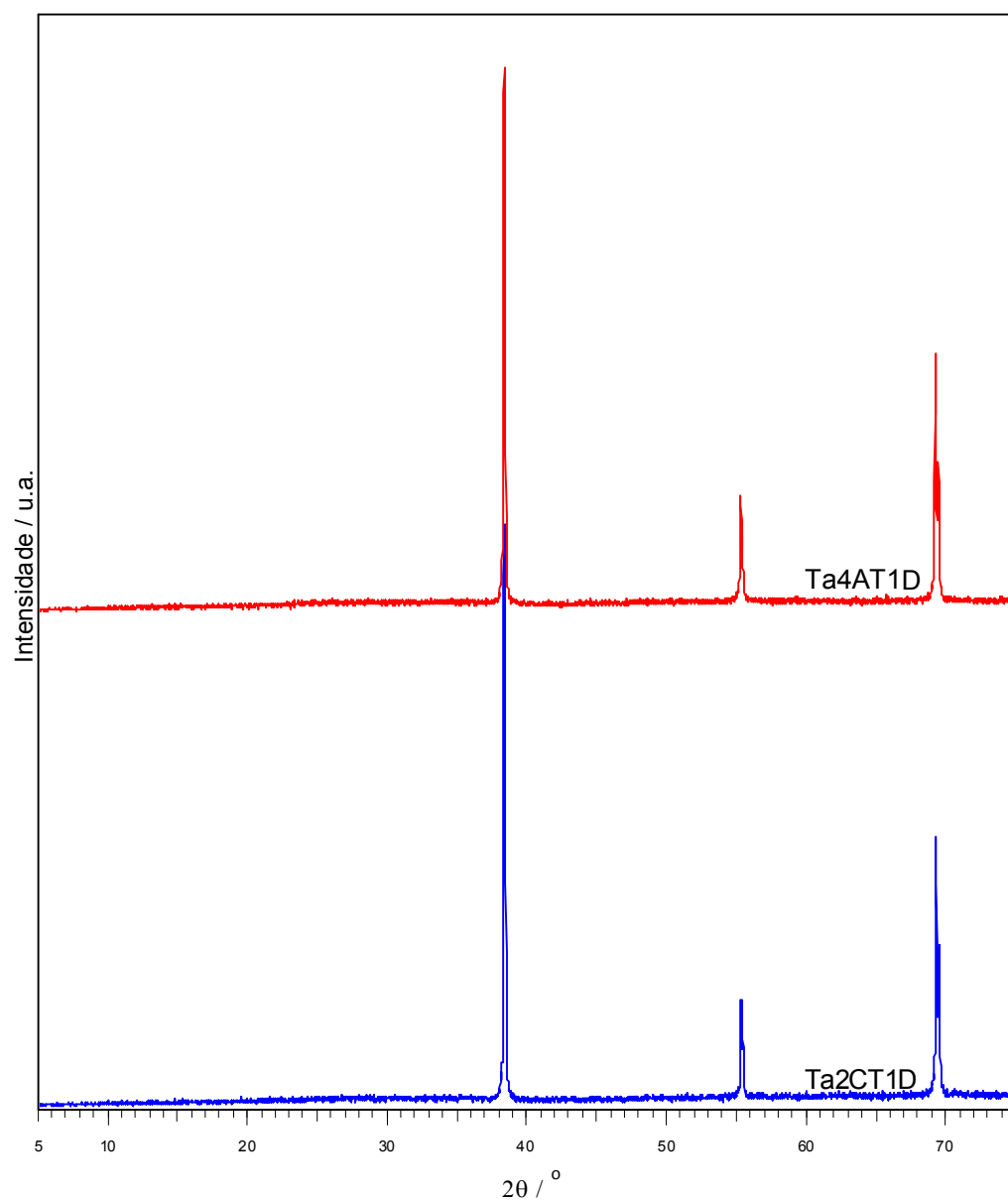
Amostra	$a_{\text{exp}}/\text{nm}$	$\sigma/10^{-4}\text{ nm}$	$V/\text{nm}^3$	$a_{\text{calculado}}/\text{nm}$	$V_{\text{calculado}}/\text{nm}^3$
Ta5AT1	0,3313	0,83	0,0364	0,3313	0,0364
Ta5AT2	0,3312	0,92	0,0363	0,3312	0,0363
Ta5AT3	0,3312	0,60	0,0363	0,3312	0,0363
Ta5BT1	0,3313	0,57	0,0364	0,3314	0,0364
Ta5BT2	0,3312	0,95	0,0363	0,3312	0,0363
Ta5BT3	0,3312	0,83	0,0363	0,3312	0,0363
Ta5CT1	0,3313	0,43	0,0364	0,3313	0,0364
Ta5CT2	0,3311	1,07	0,0363	0,3311	0,0363
Ta5CT3	0,3312	1,01	0,0363	0,3312	0,0363

#### 5.1.4 Materiais após a etapa de formação de dielétrico

Na última etapa considerada neste trabalho, ocorre a formação da camada dielétrica de pentóxido de tântalo ( $Ta_2O_5$ ), por um processo de anodização eletroquímica, com imersão do ânodo num eletrólito. Para cada tipo de pó de tântalo depois de sinterizado foi aplicada uma voltagem de 150V para ser possível a formação de dielétrico e inferir dos testes elétricos as condições ótimas de trabalho de cada um dos pós de tântalo iniciais que influenciam o produto final, o condensador. Para cada um dos pós de tântalo o dielétrico foi caracterizado para três amostras correspondentes aos três valores de densidade de prensagem e para apenas uma das três temperaturas de sinterização.

Os testes elétricos foram realizados nas peças sinterizadas, cujos resultados foram apresentados anteriormente. No entanto, devido a ter ocorrido um incidente após realização de testes elétricos, os materiais com dielétrico que foram cedidos pela KEMET resultam de novas peças sinterizadas.

Foram obtidos os difratogramas de raios X para algumas amostras de materiais após a etapa de formação de dielétrico (Ta2CT1D e Ta4AT1D). Na fig. 34 apresentam-se dois difratogramas de raios X obtidos entre 5 e 75 °(2 $\theta$ ) para as referidas amostras. Verifica-se a inexistência de  $Ta_2O_5$  cristalino pois não são verificados os picos tabelados para o mesmo (fichas 21-1198, 79-1375 e 27-1447 da base de dados de International Centre of Diffraction Data (ICDD) [59] sendo apenas observados os picos do tântalo, o que significa que o pentóxido de tântalo formado é amorfo. A existência do dielétrico foi comprovada pela alteração da cor exterior do material que passou de cinza para verde com reflexos violeta.



**Fig. 34** - Difractogramas de raios X de materiais obtidos após a etapa de formação de dielétrico.

## 5.2 Caracterização por adsorção de azoto a 77K

### 5.2.1 Pós de tântalo iniciais

As isotérmicas de adsorção de azoto a 77K obtidas para os pós de tântalo iniciais são apresentadas na fig. 35.

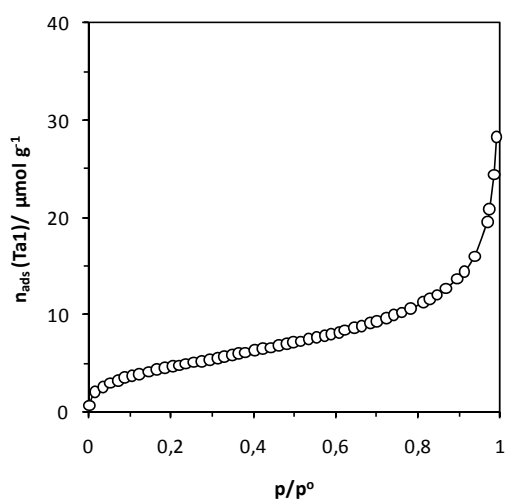
Verifica-se por meio do traçado das isotérmicas de adsorção de azoto a 77K, que para todos os pós de tântalo iniciais a adsorção deste adsorativo resulta no mesmo tipo de isotérmica que é aparentemente do tipo II. Os materiais nos quais a adsorção resulta em isotérmicas do tipo II podem ser não-porosos, macroporosos ou com microporosidade não acessível ao adsorativo. No entanto, apenas a partir da observação da isotérmica não é possível concluir seguramente sobre o tipo de porosidade dos materiais, sendo muito útil uma análise mais cuidada pelo método  $\alpha_s$ , como será apresentado mais adiante.

Na fig. 36 encontram-se as representações BET correspondentes às isotérmicas de adsorção de azoto obtidas para os pós de tântalo iniciais. Através do método BET torna-se possível a obtenção de valores de  $C(\text{BET})$  assim como de  $n_m$  (capacidade da monocamada), sendo estes obtidos por meio do declive e ordenada na origem da respetiva linearização. A partir de  $n_m$  calcula-se a área específica,  $A_s$  (BET). Os resultados da aplicação do método BET apresentam-se na tabela 5.8.

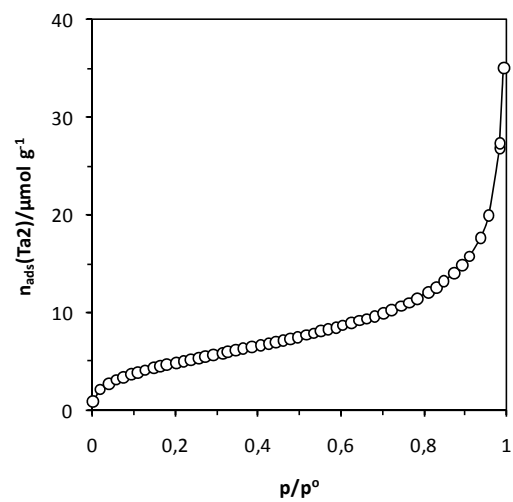
Verifica-se que os valores de área superficial específica para os pós de tântalo iniciais se encontram entre 0,34 e 0,43  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ , sendo em média 0,40  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ . Estes valores são reduzidos o que de certa forma seria de esperar devido a que os pós de tântalo apresentam médio valor de CV o que está associado a valores de  $A_s$  mais baixos do que para pós de alto CV [26]. Para valores de CV mais elevados a área BET pode aumentar para o dobro ou mais [26]. As áreas específicas obtidas para os pós estudados na presente dissertação são coerentes com valores publicados de 0,96-1,60  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$  para pós com CV de 50-100mCg<sup>-1</sup> [26].

Os valores de área específica estão na generalidade em concordância à exceção do pó Ta4 para o qual o valor de  $A(\text{BET})$  é inferior aos outros. O parâmetro  $C(\text{BET})$  fornece informação qualitativa da energia de adsorção da primeira camada. Os valores de  $C(\text{BET})$ , obtidos pelo método BET não são muito elevados, sendo o maior valor para Ta3 o que indica que a energia de adsorção é mais elevada no caso de Ta3.

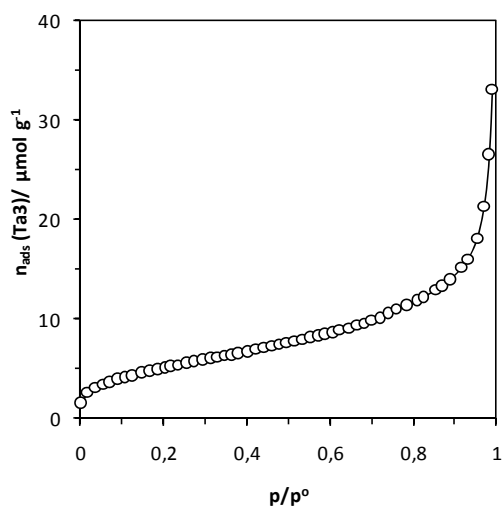
Para as representações  $\alpha_s$  foi utilizada como referência a isotérmica de azoto a 77K na forma reduzida, obtida para Ta2, sendo este um material quimicamente análogo aos materiais em análise. As representações  $\alpha_s$  dos outros quatro pós apresentam-se na fig. 37 e os resultados da análise pelo método  $\alpha_s$  encontram-se na tabela 5.8.



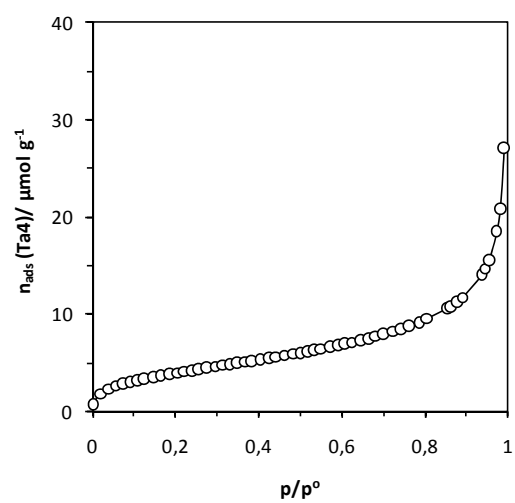
(a)



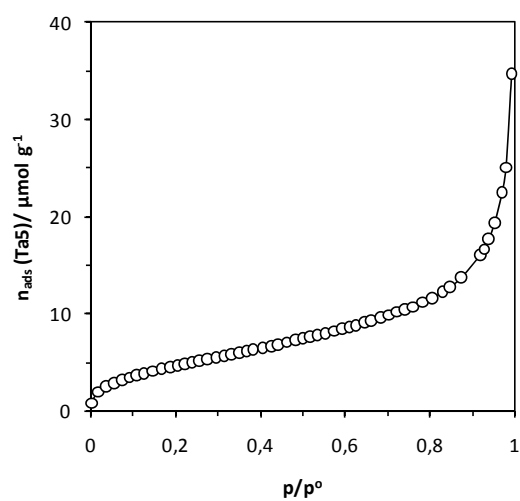
(b)



(c)



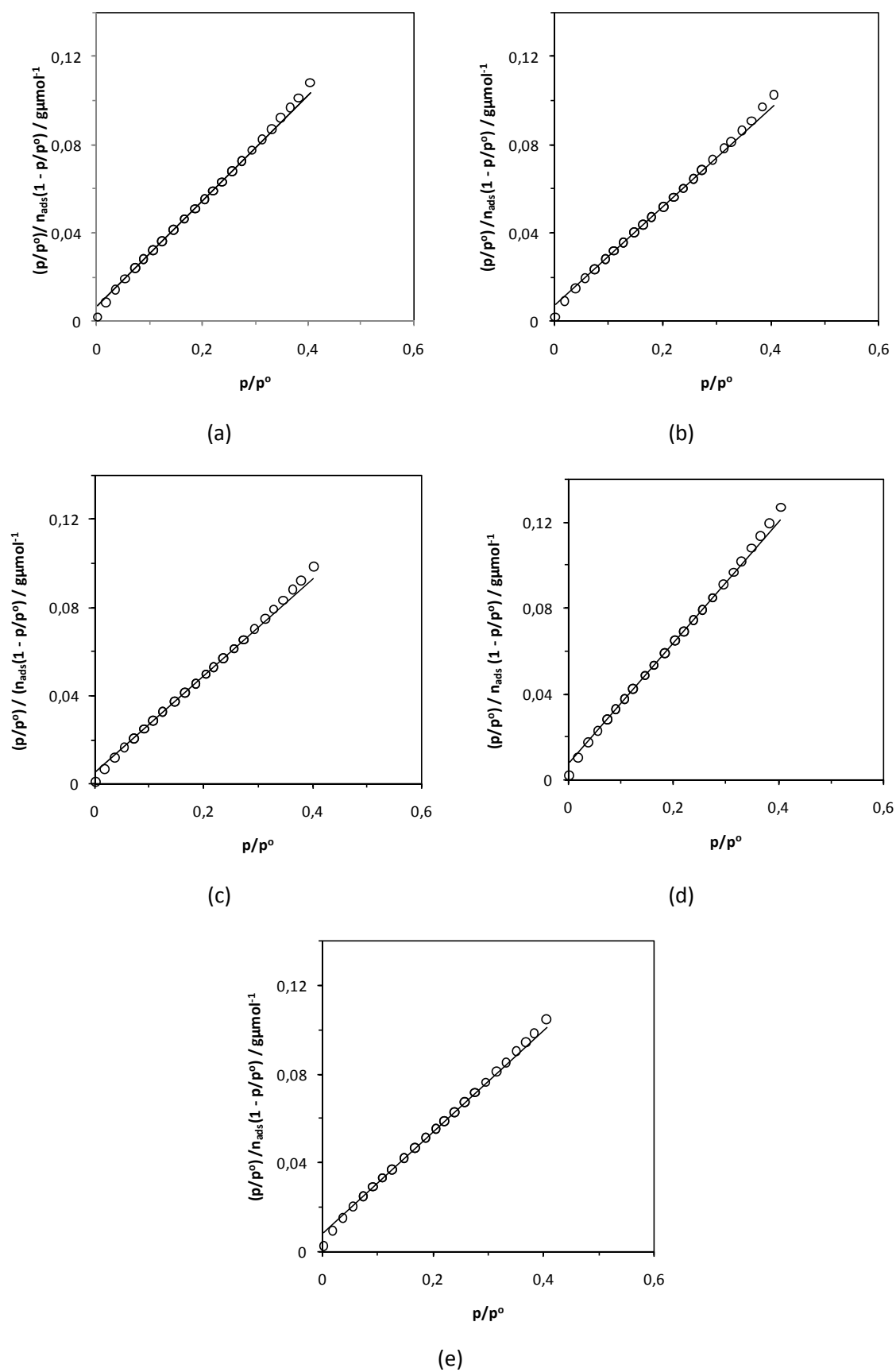
(d)



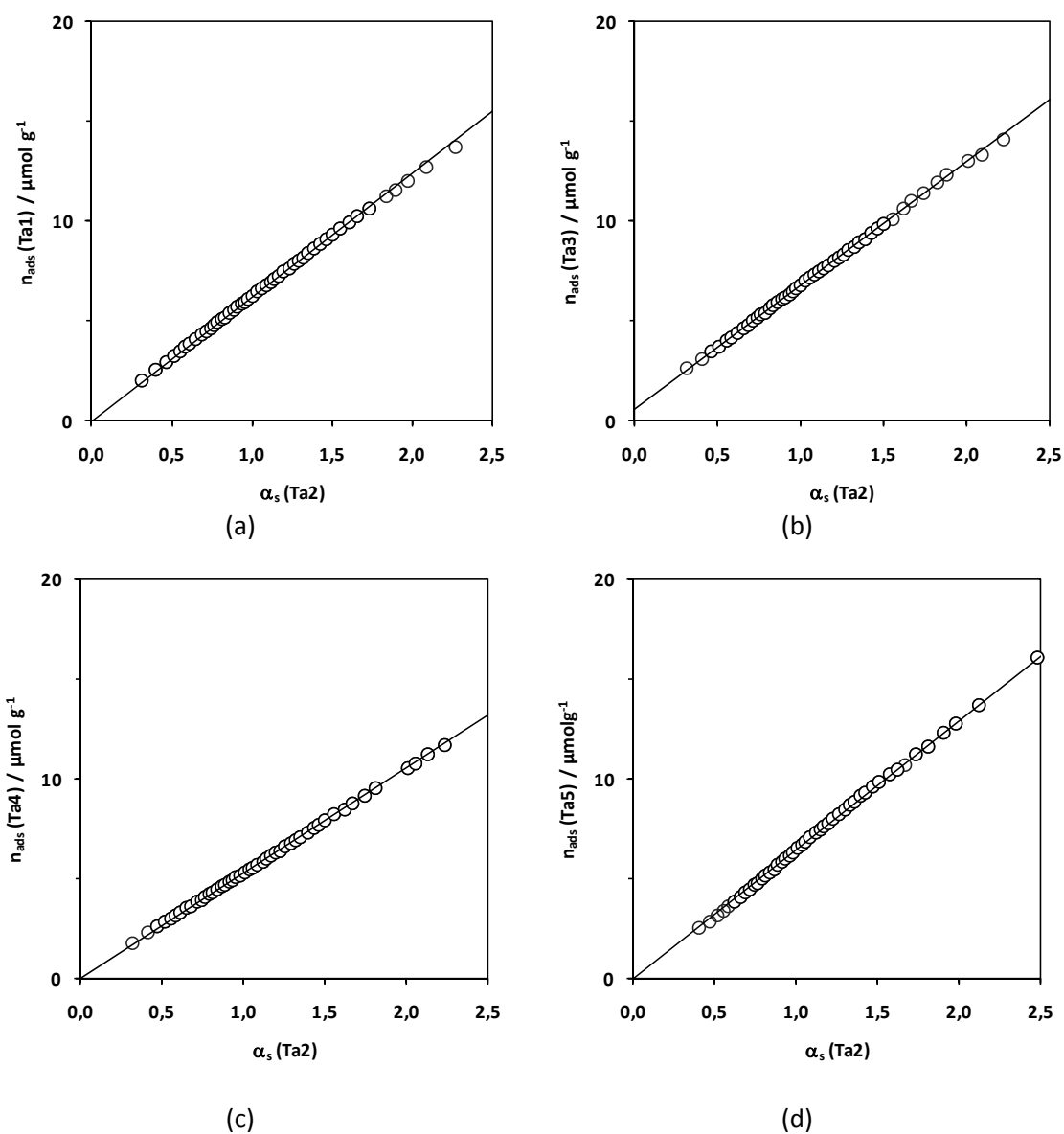
(e)

**Fig. 35** – Isotérmicas de adsorção de azoto a 77K para os pós de tântalo iniciais (a) Ta1, (b) Ta2, (c) Ta3, (d) Ta4 e (e) Ta5.





**Fig. 36** - Representação BET dos dados de adsorção de azoto a 77K obtidos para os pós de tântalo iniciais (a) Ta1, (b) Ta2, (c) Ta3, (d) Ta4 e (e) Ta5.



**Fig. 37** – Representações  $\alpha_s$  das isotérmicas de adsorção de azoto a 77 K em pós de tântalo iniciais (a) Ta1, (b) Ta3, (c) Ta4 e (d) Ta5, usando como referência a isotérmica reduzida, na forma  $\alpha_s$ , obtida para Ta2.

**Tabela 5.8.** Resultados da aplicação do método BET e do método  $\alpha_s$  às isotérmicas de adsorção de azoto a 77K em amostras de pós de tântalo iniciais.

Amostra	$A_s(\text{BET}) / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$	C(BET)	$A_s(\alpha_s) / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$V_{\text{mic}} / 10^{-5} \text{cm}^3(\text{líqu})\text{g}^{-1}$
Ta1	0,40	36	0,40	----
Ta2	0,42	33	----	----
Ta3	0,43	45	0,40*	2,0
Ta4	0,34	37	0,34	----
Ta5	0,41	28	0,41	----

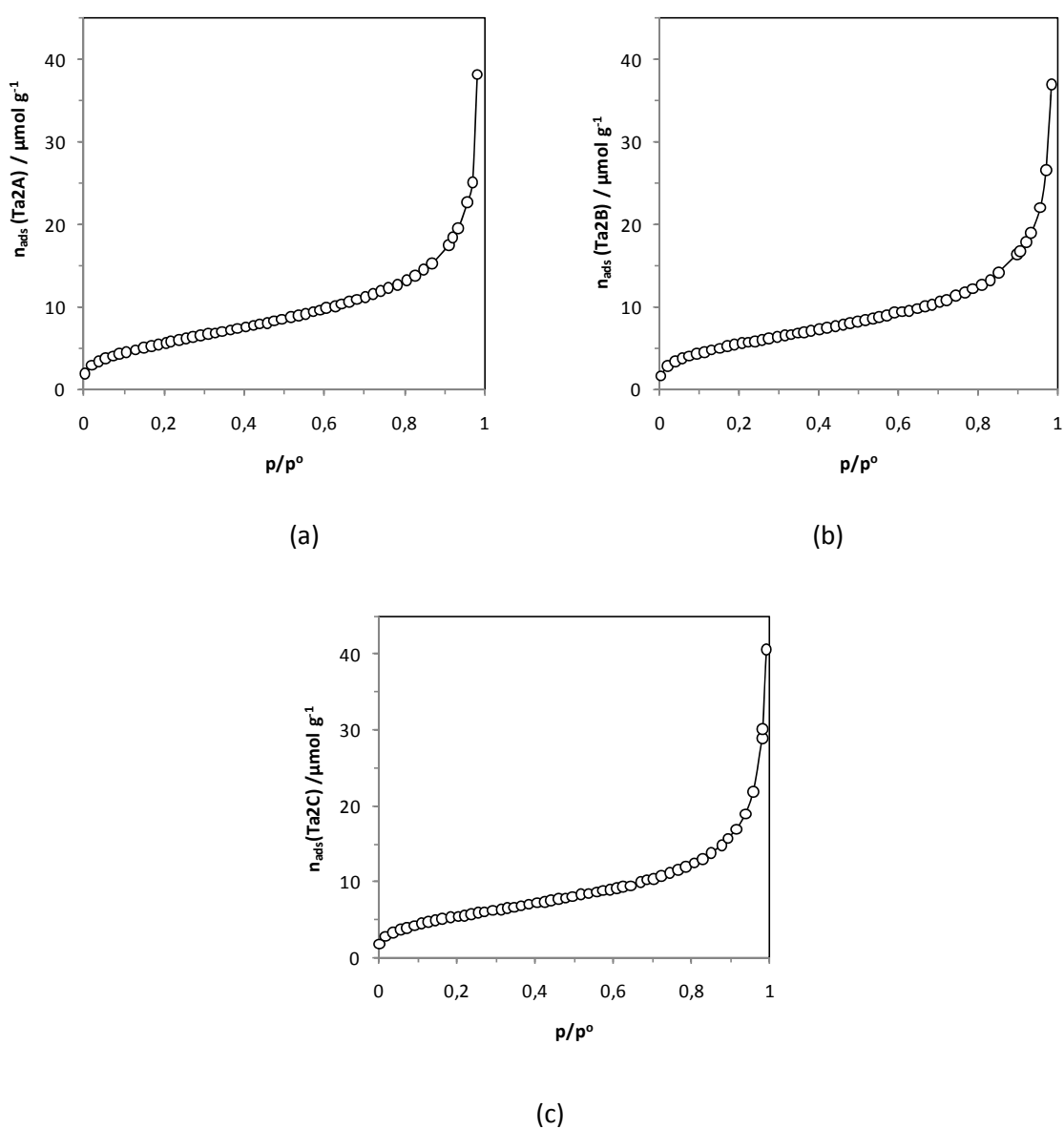
\* Área externa a microporos.

No caso dos pós de tântalo iniciais verifica-se que para Ta1, Ta4 e Ta5 a respetiva representação  $\alpha_s$  apresenta linearidade extensa, sendo possível traçar uma reta a passar pela origem. A partir do declive obtém-se, para cada caso, um valor de  $A_s$  (área específica total do material) muito semelhante ao obtido pelo método BET, logo pode concluir-se que comparativamente a Ta2 não há microporosidade, como tal estes materiais podem ser caracterizados a nível de poros como materiais não microporosos, admitindo que o mesmo se passa relativamente a Ta2. No caso de Ta3 a reta não passa pela origem, apresentando consequentemente ordenada na origem, que não sendo um valor muito elevado mas presente, permite o cálculo do volume de microporos e a partir do declive obtém-se a área externa aos microporos. Neste caso específico, o material Ta3 tem microporos primários ou ultramicroporos, uma vez que a pressão relativa à qual começa a região linear é inferior a 0,04 logo indica que são poros que se preenchem por um processo primário. Apesar de o volume de microporos ser bastante reduzido, a sua deteção neste material pelo método  $\alpha_s$  e não nos outros é consistente com o maior valor de C obtido pelo método BET para Ta3 como foi anteriormente observado.

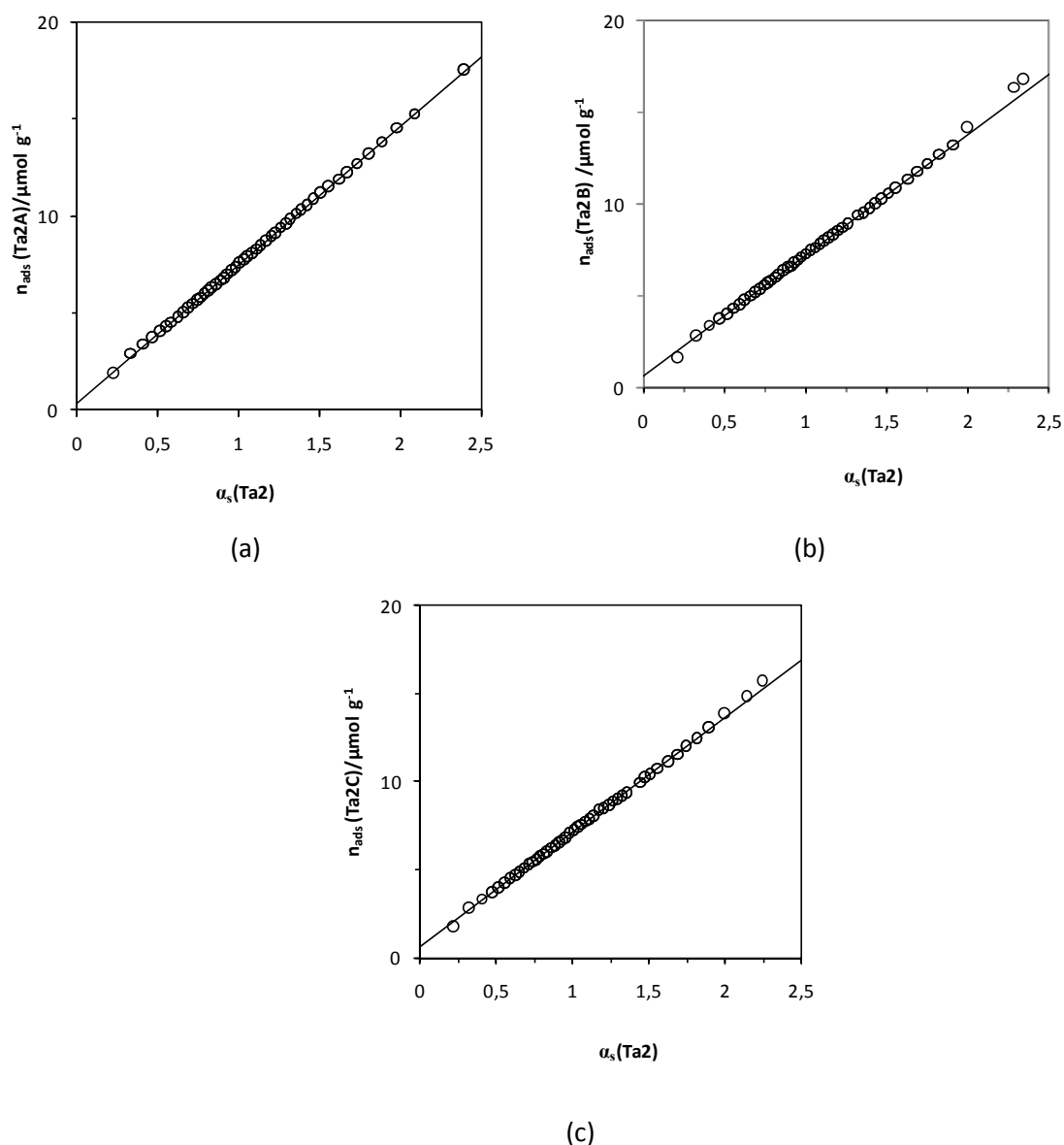
Salienta-se que os valores de  $A_s$  dos materiais Ta1, Ta2 e Ta5 são iguais quando obtidos por método BET ou por método  $\alpha_s$ . No caso de Ta3 verifica-se que o valor de  $A_s$  é menor pelo método  $\alpha_s$ , o que seria de esperar pois o valor de área específica diz respeito apenas à área externa aos microporos.

### 5.2.2 Materiais após a etapa de prensagem

As isotérmicas de adsorção de azoto a 77K nos materiais Ta2A, Ta2B e Ta2C estão apresentadas na fig. 38, e na fig. 39 encontram-se as correspondentes representações  $\alpha_s$ . Também a adsorção de azoto a 77K, nos materiais após a etapa de prensagem resulta em isotérmicas essencialmente do tipo II, logo só com uma análise mais aprofundada mediante o método  $\alpha_s$  se poderá verificar o tipo de porosidade dos materiais. Em análogo aos pós de tântalo iniciais foi também traçada a representação BET através da qual é possível obter os valores de C (BET) e de  $A_s(\text{BET})$  dos materiais, apresentando-se os resultados na tabela 5.9.



**Fig. 38** – Isotérmicas de adsorção de azoto a 77K nos materiais após a etapa de prensagem; (a) Ta2A, (b) Ta2B e (c) Ta2C.



**Fig. 39** – Representações  $\alpha_s$  das isotérmicas de adsorção de azoto a 77K em materiais após prensagem (a) Ta2A, (b) Ta2B e (c) Ta2C, usando como referência a isotérmica reduzida, na forma  $\alpha_s$ , obtida para Ta2.

Através dos resultados presentes na tabela 5.9 para o método BET, verifica-se que, os valores de área superficial para os materiais após etapa de prensagem se apresentam entre 0,46 e 0,48  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ , sendo em média 0,47  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ . Os valores de  $A_s(\text{BET})$  são superiores aos valores de  $A_s(\text{BET})$  dos pós de tântalo iniciais, e o valor de  $A_s(\text{BET})$  mais elevado surge para a densidade de prensagem mais baixa (5,0  $\text{gcm}^{-3}$ ), ou seja, para a peça menos compactada e menos rígida. Quanto aos valores de  $C(\text{BET})$ , obtidos pelo método BET são ligeiramente mais elevados do que para os pós de tântalo sendo o valor mais elevado para Ta2B (densidade de prensagem

**Tabela 5.9.** Resultados da aplicação do método BET e do método  $\alpha_s$  às isotérmicas de adsorção de azoto a 77K em amostras após a etapa de prensagem.

Amostra	$A_s$ (BET) / m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	C (BET)	$A_s$ ( $\alpha_s$ ) / m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	$V_{mic} / 10^{-5}$ cm <sup>3</sup> (líq)g <sup>-1</sup>
Ta2A	0,48	38	0,46	1,4
Ta2B	0,47	47	0,42	2,3
Ta2C	0,46	46	0,42	2,3

intermédia, 5,5 gcm<sup>-3</sup>), significando uma energia de adsorção na primeira camada mais elevada nos materiais prensados.

Para a representação  $\alpha_s$  no caso dos materiais após prensagem foi também utilizada como isotérmica de comparação a obtida em Ta2. Nos materiais Ta2A, Ta2B e Ta2C o gráfico apresenta linearidade extensa sendo possível utilizar quase todos os pontos para a reta.

No entanto, a reta não passa pela origem evidenciando um valor de b, embora muito pequeno mas presente, sugerindo a formação de microporos com a etapa de prensagem. Neste caso, serão microporos primários ou ultramicroporos, uma vez que a linearidade começa a uma pressão relativa inferior a 0,04. A partir de b calculou-se o volume de microporos enquanto que o declive permite obter a área externa aos microporos. Por isso, se verifica na tabela 5.9. que os valores de  $A_s$  obtidos pelo método  $\alpha_s$  são ligeiramente inferiores aos obtidos pelo método BET.

Em resumo, nesta etapa não há formação de mesoporosidade, mas a prensagem provoca o aparecimento de ultramicroporos, sendo o correspondente volume ligeiramente maior para as duas densidades de prensagem mais elevadas.

### 5.2.3 Materiais após a etapa de sinterização

Nas figs. 40 a 45 são apresentadas as isotérmicas de adsorção de azoto a 77K para os materiais após sinterização e as respetivas representações  $\alpha_s$ . Na tabela 5.10 encontram-se os resultados da aplicação do método BET assim como do método  $\alpha_s$ .

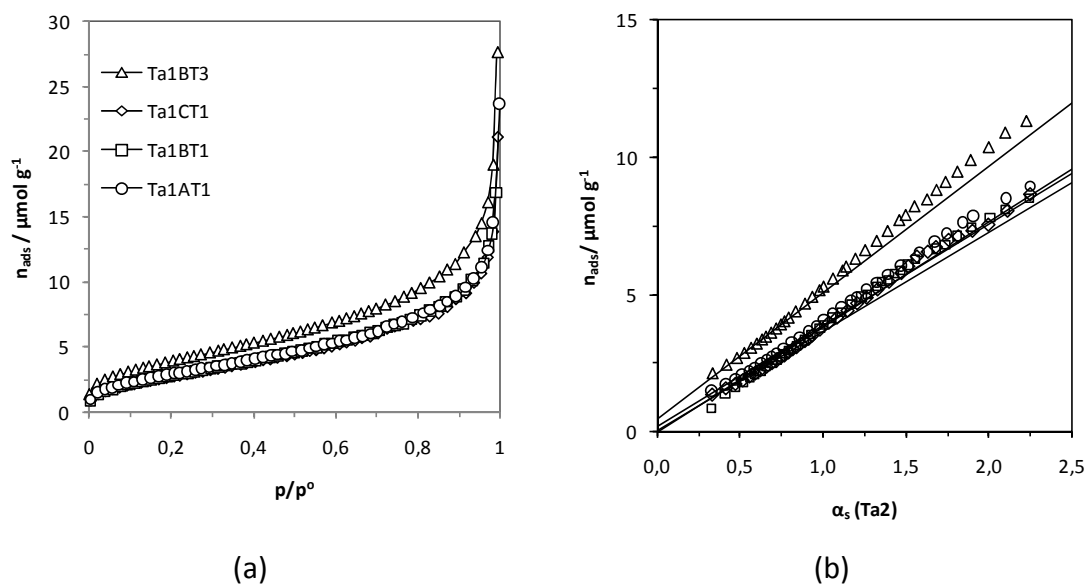
Para os materiais sinterizados de Ta1 verifica-se que a adsorção de azoto a 77K resultou também em isotérmicas que aparentam ser do tipo II, sendo necessária a análise da representação  $\alpha_s$  para inferir sobre a porosidade. Em análogo a todos os outros materiais analisados também para estes foram traçadas as representações BET através da qual é possível obter os valores de C(BET) e de  $A_s$ (BET) que se apresentam na tabela 5.10. Nos materiais após etapa de sinterização foi também utilizada como referência a isotérmica reduzida obtida para

Ta2, uma vez que embora o material sinterizado tivesse sido sujeito a elevadas temperaturas continua a ser tântalo.

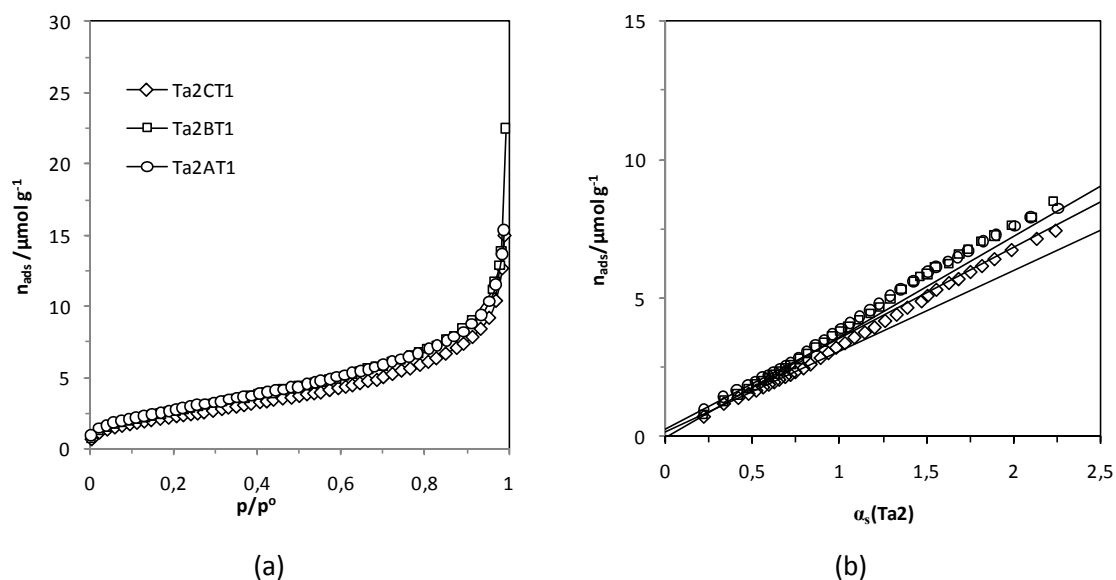
De forma geral a área específica BET diminui, sendo esta diminuição mais acentuada para a maior temperatura de sinterização. Relativamente às representações  $\alpha_s$ , a gama de linearidade é restrita até cerca de  $\alpha_s(Ta2) \approx 1$  e para valores de  $\alpha_s(Ta2)$  superiores a 1 (após a região linear) são detetados desvios positivos à linearidade o que indica a presença de condensação capilar de azoto em mesoporos, logo, os resultados mostram a formação de mesoporos. Verifica-se, assim, que ocorre formação de mesoporos na etapa de sinterização dos materiais de Ta1.

Para Ta1BT1 e Ta1CT1 a reta passa pela origem. Sendo assim, não são detetados microporos e por meio do declive é possível obter  $A_s$  total, incluindo a área interna e externa de mesoporos. Verifica-se assim igualdade entre  $A_s(\alpha_s)$  e  $A_s(BET)$  o que comprova que a referência usada para traçar as representações  $\alpha_s$  é perfeitamente adequada. Para os materiais Ta1AT1 e Ta1BT3, a reta não passa pela origem evidenciando a presença de microporos primários (ultramicroporos), principalmente para Ta1BT3. Nestes casos,  $A_s(\alpha_s)$  corresponde à área externa aos ultramicroporos, incluindo a área interna dos mesoporos e por isso é inferior à correspondente  $A_s(BET)$ . Verifica-se também o efeito da temperatura de sinterização pela observação da representação  $\alpha_s$  como evidenciado para Ta1BT3 (temperatura de 1480 °C) que tem ultramicroporos face às amostras sinterizadas a temperaturas mais elevadas. O aumento da densidade de prensagem leva a ausência de ultramicroporos na etapa de sinterização como se pode observar comparando os resultados de Ta1AT1 com os de Ta1BT1 e Ta1CT1.

Para o caso das amostras sinterizadas de Ta2 por observação das isotérmicas de adsorção de azoto a 77K verifica-se que continuam a ser essencialmente do tipo II, e segundo a análise da representação  $\alpha_s$  (utilizando Ta2 como comparação), ocorre formação de mesoporos em Ta2AT1, Ta2BT1 e Ta2CT1 porque após a região linear surgem desvios positivos a essa linearidade em todos os casos. Tal indica que ocorreu formação de mesoporosidade. Verifica-se também a presença de uma ordenada na origem cujo valor é muito pequeno, para Ta2CT1, mas superior para Ta2AT1, o que indica que se formaram ultramicroporos enquanto que tal não aconteceu para Ta2BT1. Verifica-se assim que para a densidade intermédia não apresenta microporos. Comparando com os resultados anteriormente apresentados para os materiais obtidos na etapa de prensagem pode concluir-se que a mesoporosidade se forma na etapa de sinterização. Nesta etapa de sinterização a 1600 °C, o volume de ultramicroporos

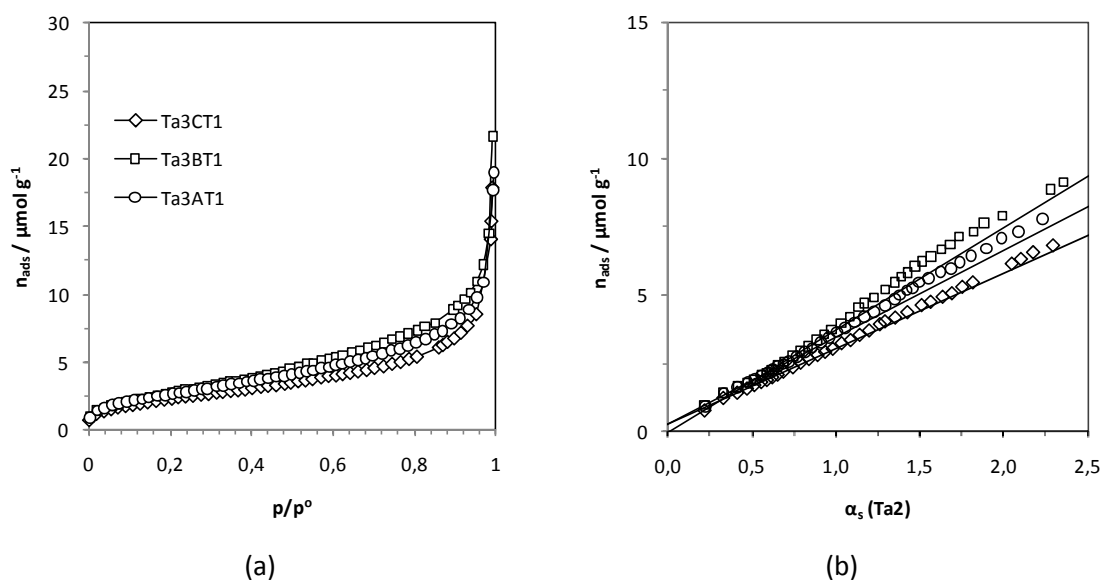


**Fig. 40** – (a) Isotérmicas de adsorção de azoto a 77K nos materiais após a etapa de sinterização de Ta1, e (b) respectivas representações  $\alpha_s$  usando como referência a isotérmica reduzida, na forma  $\alpha_s$ , obtida para Ta2.



**Fig. 41** – (a) Isotérmicas de adsorção de azoto a 77K nos materiais após a etapa de sinterização de Ta2, e (b) respectivas representações  $\alpha_s$  usando como referência a isotérmica reduzida, na forma  $\alpha_s$ , obtida para Ta2.



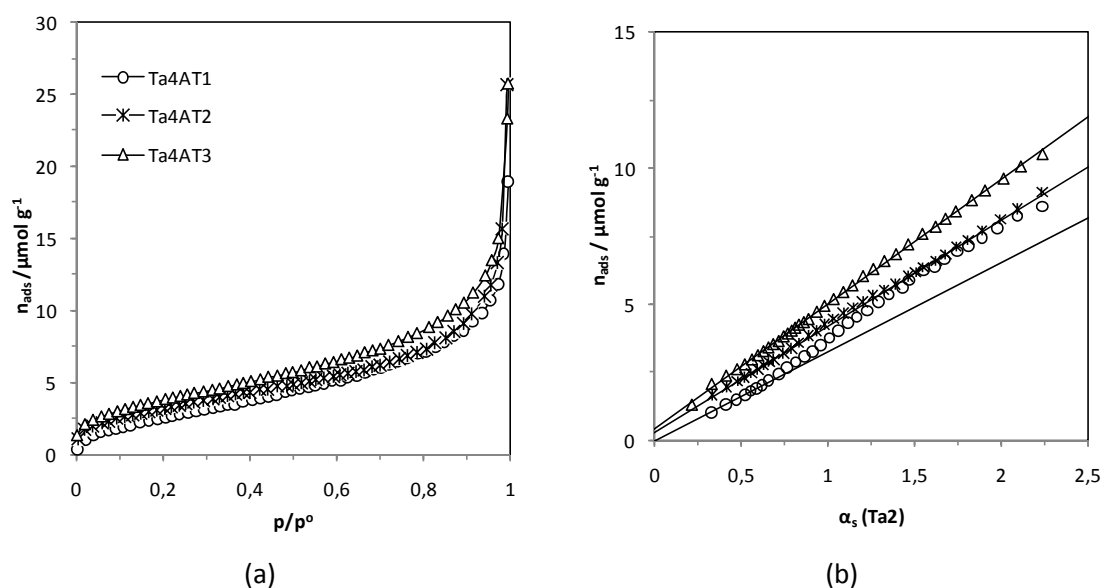


**Fig. 42** – (a) Isotérmicas de adsorção de azoto a 77K nos materiais após a etapa de sinterização de Ta3, e (b) respectivas representações  $\alpha_s$  usando como referência a isotérmica reduzida, na forma  $\alpha_s$ , obtida para Ta2.

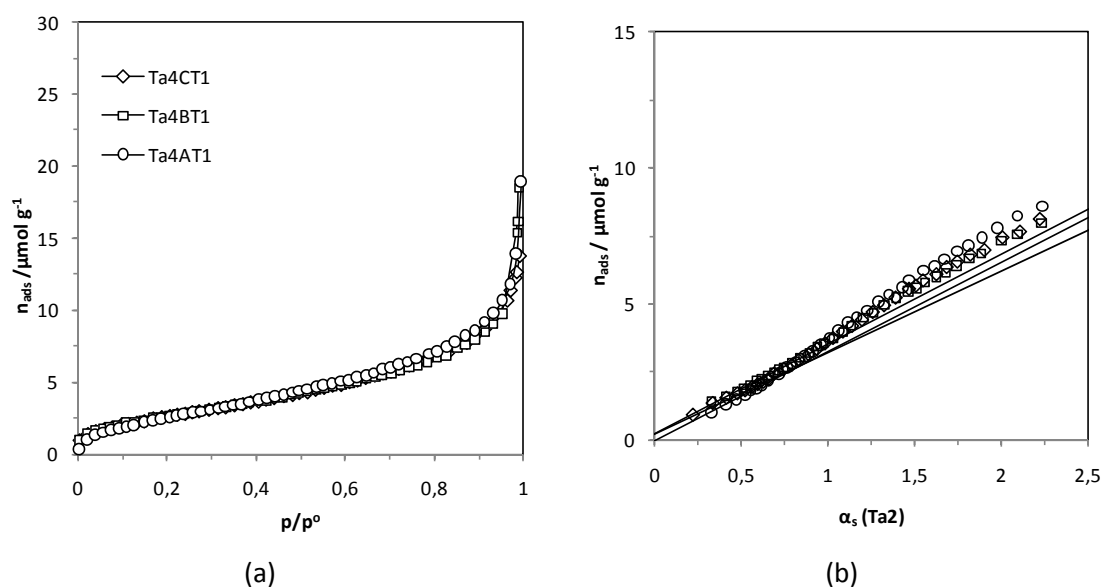
praticamente não sofre alteração para a menor densidade de prensagem mas desaparece ou diminui para as densidades de prensagem intermédia ou mais elevada.

Para as amostras sinterizadas de Ta3, constata-se que o tipo de isotérmica resultante é também essencialmente do tipo II, como tal para caracterizar o tipo de porosidade dos materiais em questão analisaram-se as representações  $\alpha_s$  (Ta2 como comparação). Verifica-se que para a densidade de prensagem intermédia não ocorreu adsorção de azoto a 77K em microporos mas é evidente que ocorreu a formação de mesoporos em Ta3BT1, uma vez que há desvio positivo após a linearidade (para  $\alpha_s$  (Ta2) superior a 1 e a reta passa pela origem o que indica a ausência de ultramicroporos).

No caso de Ta3AT1 e de Ta3CT1 a presença de mesoporos é pouco notória, e não é evidenciado o desvio à linearidade como para Ta3BT1. Por outro lado, as retas não passam pela origem, o que significa que estes materiais apresentam microporosidade.



**Fig. 43** – (a) Isotérmicas de adsorção de azoto a 77K nos materiais após a etapa de sinterização às três temperaturas consideradas (1480, 1540 e 1600 °C) de Ta4 à mesma densidade de prensagem, e (b) respectivas representações  $\alpha_s$  usando como referência a isotérmica reduzida, na forma  $\alpha_s$ , obtida para Ta2.

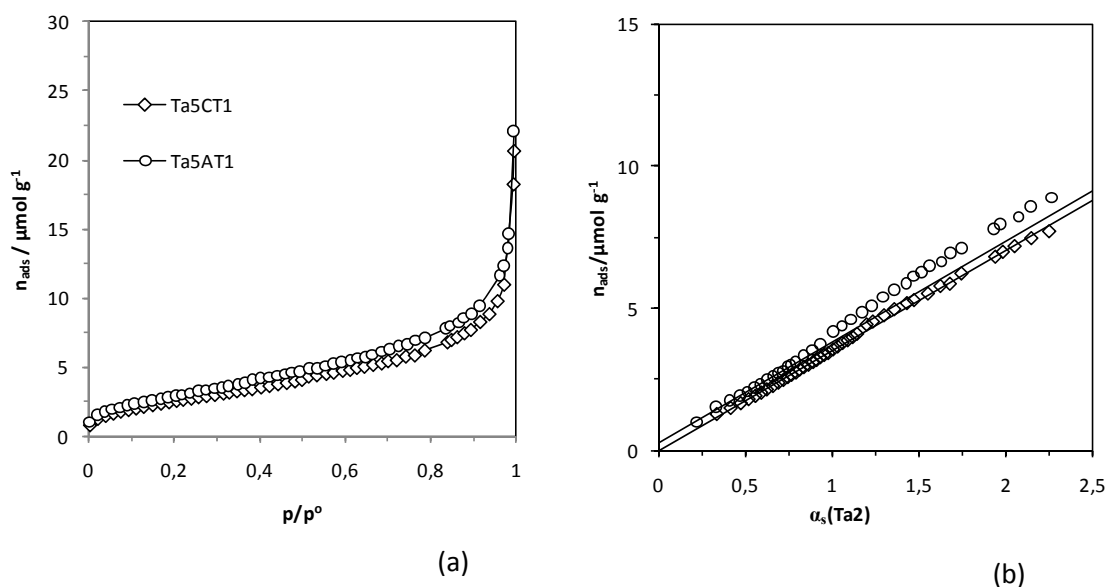


**Fig. 44** – (a) Isotérmicas de adsorção de azoto a 77K nos materiais após a etapa de sinterização a 1600 °C de Ta4 e a três densidades de prensagem, e (b) respectivas representações  $\alpha_s$  usando como referência a isotérmica reduzida, na forma  $\alpha_s$ , obtida para Ta2.

No caso de Ta4 foi possível estudar por adsorção de azoto a 77K o efeito da temperatura de sinterização assim como da densidade de prensagem para as amostras sinterizadas. De forma geral as isotérmicas resultantes da adsorção são aparentemente do tipo II. Segundo representações  $\alpha_s$  (comparação com Ta2) verificou-se que para Ta4AT1 foi necessário forçar a reta a passar pela origem uma vez que quando traçada a mesma a ordenada na origem tinha um valor negativo, mas muito baixo. Para Ta4AT2 verifica-se a presença de microporosidade e ausência de mesoporosidade, uma vez que a gama apresenta extensa linearidade sem desvios. Por fim para Ta4AT3, Ta4BT1 e Ta4CT1 verifica-se a presença de ultramicroporos e também que nestes materiais ocorreu formação de mesoporos pois verifica-se uma região linear para  $\alpha_s$ (Ta2) superior a 1 e desvios positivos após a região linear, o que significa que nestes casos após a temperatura de sinterização são formados mesoporos. Pode verificar-se por último que as diferentes densidades de prensagem, à mesma temperatura de sinterização, não afetam a nível de porosidade, o mesmo não se verificando para a temperatura que neste caso a mesoporosidade surge para a temperatura mais baixa e a ausência desta para as duas temperaturas mais elevadas.

Por fim, para os materiais sinterizados de Ta5, são analisados apenas dois casos Ta5AT1 e Ta5CT1. Verifica-se que as isotérmicas, em análogo a todos os outros materiais sinterizados resultam essencialmente em tipo II. Segundo a representação  $\alpha_s$  (comparação com Ta2) verifica-se que Ta5AT1 apresenta formação de mesoporosidade com a temperatura de sinterização, devido a presença de desvio positivo após a região linear, não passando a reta pela origem indicando a presença de ultramicroporos embora numa escala diminuta. Para Ta5CT1 verifica-se linearidade extensa sem desvio positivo à linearidade e a reta passa pela origem, como tal o material não apresenta micro nem mesoporosidade.

Mediante os resultados da tabela 5.10 verifica-se que os valores de área superficial para os pós de tântalo após a etapa de sinterização se apresentam entre 0,20 e 0,33 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, sendo em média 0,25 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>. Esta gama de valores é inferior tanto aos valores de  $A_s$ (BET) dos pós de tântalo iniciais como de materiais prensados, isto porque estes materiais foram sujeitos a temperaturas muito elevadas ficando com estruturas mais rígidas e compactas que as iniciais. Verifica-se também que o volume de microporos é muito baixo ou nulo, dependendo das amostras. O valor de  $A_s$ (BET) mais elevado surge para a temperatura de sinterização mais baixa (1480 °C), a nível de densidade de prensagem o valor de área é maior para a densidade mais baixa, A, (5,0 g cm<sup>-3</sup>) e menor para a densidade mais elevada, C, (6,0 g cm<sup>-3</sup>). Quanto aos valores de C(BET), obtidos pelo método BET verifica-se que são concordantes com os valores



**Fig. 45** - (a) Isotérmicas de adsorção de azoto a 77K nos materiais após a etapa de sinterização de Ta5, e (b) respectivas representações  $\alpha_s$  usando como referência a isotérmica reduzida, na forma  $\alpha_s$ , obtida para Ta2.

das amostras anteriormente analisadas, no entanto não se encontram concordantes entre si, isto é, tanto a nível de densidade de prensagem como da temperatura de sinterização. No entanto de uma forma geral quando a temperatura de sinterização é a mais baixa (1480 °C) remete para C(BET) mais elevado logo energia de adsorção mais elevada na primeira camada para os materiais cuja temperatura de sinterização é baixa. Assim como a uma densidade de prensagem intermédia corresponde um valor de C(BET) mais baixo, logo uma energia de adsorção da primeira camada menor para 5,5 g cm<sup>-3</sup>.

Os valores de  $A_s$  obtidos pelo método  $\alpha_s$  são na generalidade inferiores aos valores obtidos pelo método BET o que seria de esperar face à presença de ultramicroporos. Os valores de  $A_s$  ( $\alpha_s$ ) são semelhantes ou mesmo iguais aos de  $A_s$ (BET) quando a reta passa pela origem indicando ausência de ultramicroporos e também que a referência usada para traçar as representações  $\alpha_s$  é perfeitamente adequada.

**Tabela 5.10.** Resultados da aplicação do método BET e do método  $\alpha_s$  às isotérmicas de adsorção de azoto a 77K em amostras após a etapa de sinterização.

Amostra	$A_s(\text{BET}) / \text{m}^2\text{g}^{-1}$	C(BET)	$A_s(\alpha_s) / \text{m}^2\text{g}^{-1}$	$V_{\text{mic}} / 10^{-5} \text{cm}^3(\text{liq})\text{g}^{-1}$
Ta1AT1	0,26	29	0,23	0,7
Ta1BT1	0,25	25	0,25	0,0
Ta1BT3	0,33	37	0,29	1,6
Ta1CT1	0,24	27	0,24	0,0
Ta2AT1	0,24	29	0,21	1,0
Ta2BT1	0,24	26	0,23	0,0
Ta2CT1	0,23	37	0,19	0,6
Ta3AT1	0,23	38	0,20	1,0
Ta3BT1	0,24	29	0,24	0,0
Ta3CT1	0,20	34	0,18	1,0
Ta4AT1	0,24	19	0,21	---*
Ta4AT2	0,27	42	0,25	1,1
Ta4AT3	0,32	44	0,29	1,5
Ta4BT1	0,23	37	0,21	0,8
Ta4CT1	0,22	32	0,19	0,9
Ta5AT1	0,25	36	0,23	1,0
Ta5CT1	0,23	29	0,23	0,0

\* Ver texto

Com o intuito de analisar os valores de área específica mediante a adsorção de azoto a 77K e com base nas dimensões do material na forma sinterizada (peças sinterizadas) foi possível de realizar o cálculo da área geométrica para quase todas as amostras que foram analisadas por adsorção de azoto a 77K. O valor médio da área geométrica é de  $0,000367 \text{m}^2\text{g}^{-1}$ . Este tipo de área remete para a área externa do material sinterizado, como estes valores de área são valores muito pequenos face aos valores de área específica determinados por adsorção de azoto, a 77K, significa que o adsorativo (azoto) tem ainda a possibilidade de aceder ao interior das peças. Como os valores de  $A_s$  obtidos por adsorção de azoto e de área geométrica são muito diferentes em termos de grandeza significa a existência de porosidade interna, então os valores de área  $A_s$  obtidos por adsorção de azoto remetem essencialmente para a área interna das peças.

#### 5.2.4 Materiais após a etapa de formação de dielétrico

Nas fig. 46 a 50 são apresentadas as isotérmicas de adsorção de azoto a 77K para os materiais após formação do dielétrico e as respectivas representações  $\alpha_s$ . Na tabela 5.11 encontram-se os valores de  $A_s$  (BET) e C (BET) obtidos pelo método BET assim como  $A_s$  do método  $\alpha_s$ .

Por análise do traçado das isotérmicas de adsorção de azoto a 77K verifica-se que se mantém o mesmo tipo de isotérmica dos materiais anteriores, que é essencialmente do tipo II. No entanto o tipo de porosidade só poderá ser verificado com base na análise das representações  $\alpha_s$ . Tal como realizado para todos os outros materiais anteriormente analisados também para estes materiais foi feita representação BET através da qual é possível obter o valor de  $A_s$  (BET) das amostras, apresentados na tabela 5.11. Na representação  $\alpha_s$  foi utilizada como isotérmica de referência a isotérmica de adsorção de azoto a 77K, na forma reduzida, de Ta2.

Para os materiais após formação de dielétrico de Ta1, verifica-se que Ta1BT1D e Ta1CT1D apresentam mesoporosidade pois na representação  $\alpha_s$  existe uma região linear para valores de  $\alpha_s$ (Ta2) inferiores a 1 e logo após esta região linear surgem desvios positivos à respetiva linearidade indicando condensação capilar nos mesoporos, não existindo microporos. No entanto para Ta1AT1D não se verifica o mesmo mas sim uma linearidade extensa sem desvio indicando ausência de mesoporos. Significando que para Ta1BT1D e Ta1CT1D mesmo após reação anódica o material continuou a ter mesoporos acessíveis ao azoto, já no caso de Ta1AT1 existiam mesoporos quando sinterizado e nesta fase não são detetados por azoto. Em qualquer dos casos as representações  $\alpha_s$  indicam ausência de microporos.

Para os materiais após a etapa de formação de dielétrico em Ta2 verificou-se que as isotérmicas de adsorção de azoto a 77K são do mesmo tipo das anteriores. As representações  $\alpha_s$  (Ta2 como referência) indicam que os materiais Ta2AT1D, Ta2BT1D e Ta2CT1D são mesoporosos, isto porque se verifica uma região linear para baixos valores de  $\alpha_s$  (Ta2) (sendo a gama de pontos para a região linear mais extensa para Ta2AT1D) e depois desvios positivos a esta linearidade. Verifica-se que para Ta2AT1D a reta não passa pela origem sendo o valor de ordenada na origem muito reduzido, indicando a presença de ultramicroporos não se verificando para Ta2CT1D e Ta2BT1D pois nestes casos a reta passa pela origem. Neste caso de materiais mantém-se a mesoporosidade obtida na sinterização.

No caso dos materiais após formação de dielétrico em Ta3, verifica-se que as isotérmicas de adsorção são também semelhantes, e segundo a representação  $\alpha_s$  (comparação

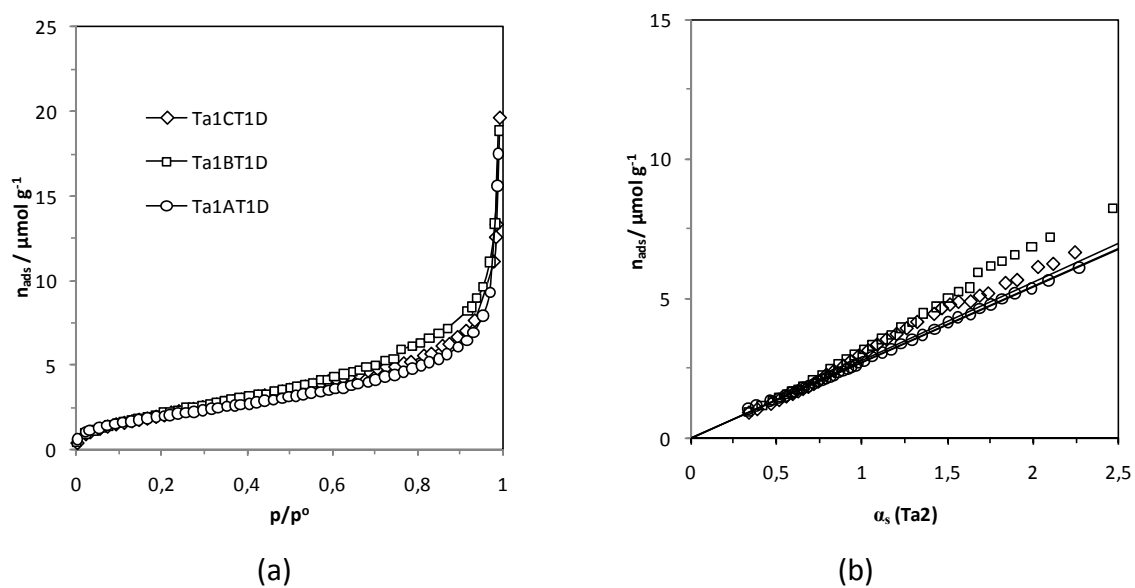
Ta2) todos os materiais (Ta3AT1D), Ta3BT1D e Ta3CT1D) são materiais mesoporosos, observado pelo desvio positivo (em todos os casos) à linearidade. Observa-se que a ordenada na origem é nula, evidenciando a ausência de ultramicroporos. Com a formação de dielétrico é formada a mesoporosidade, enquanto que Ta3AT1 e Ta3CT1 apresentam microporosidade com a sinterização.

No caso dos materiais após formação de dielétrico para Ta4 verifica-se que as isotérmicas de adsorção de azoto a 77K, mantêm o mesmo tipo essencialmente do tipo II. Tais materiais são caracterizados a nível de porosidade pelo método  $\alpha_s$ , segundo esta os materiais Ta4AT1D, Ta4BT1D e Ta4CT1D apresentam mesoporosidade devido ao desvio à gama de linearidade utilizada para o traçado da reta. No caso de Ta4AT1D e Ta4CT1D a reta passa pela origem o que não acontece para Ta4BT1D indicando que neste caso existem ultramicroporos.

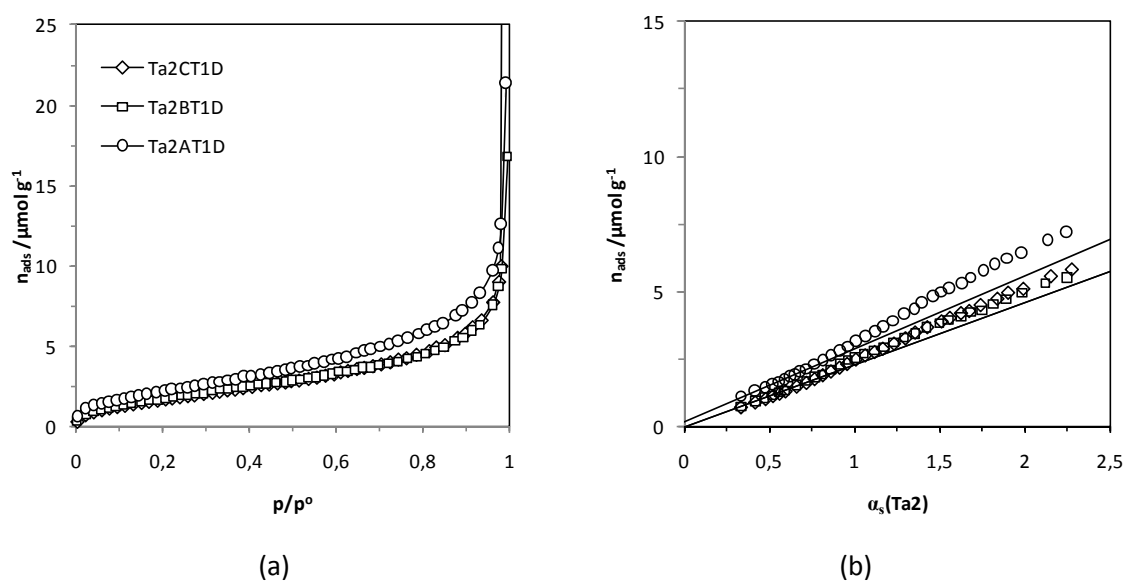
Por último, para os materiais de Ta5 após a formação de dielétrico, e em análogo aos materiais anteriores as isotérmicas de adsorção de azoto a 77K são do essencialmente do tipo II e segundo as representações  $\alpha_s$  o material Ta5CT1D é mesoporoso. O Ta5AT1D mantém a porosidade obtida por meio da sinterização, no caso Ta5CT1D a mesoporosidade foi formada com a etapa de dielétrico. Para este caso a ordenada na origem é positiva, diminuta mas positiva, indicando que também a microporosidade foi formada com a etapa de dielétrico.

Mediante os resultados da tabela 5.11 verifica-se que os valores de área superficial específica para os pós de tântalo se apresentam entre 0,16 e 0,26  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ , sendo em média 0,20  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$  esta gama de valores é a mais baixa de todas face aos outros materiais analisados (pós de tântalo iniciais, materiais prensados e materiais sinterizados), o valor é mais baixo porque nesta etapa ao ser formado dielétrico no interior das peças de tântalo, o espaço livre no interior é ocupado parcialmente como tal diminui a área superficial.

Quanto aos valores de C obtidos pelo método BET verifica-se que são menores quando comparados com os valores das amostras anteriormente analisadas, verificando-se na generalidade dos casos o maior valor para a densidade de prensagem 5,0  $\text{gcm}^{-3}$  e menor para a densidade de prensagem 5.5  $\text{gcm}^{-3}$  logo maior energia de adsorção da primeira camada para menor densidade e maior valor de energia de adsorção da primeira camada para a densidade intermédia. Os valores de  $A_s$  obtidos pelo método  $\alpha_s$  são na generalidade inferiores aos valores obtidos pelo método BET, quando a reta passa pela origem. Neste caso, provavelmente se deve à presença de dielétrico existindo assim diferença na química superficial entre o material em análise e o da referência. Contudo, não acontece em todos, indicando que a deposição do dielétrico não é uniforme.

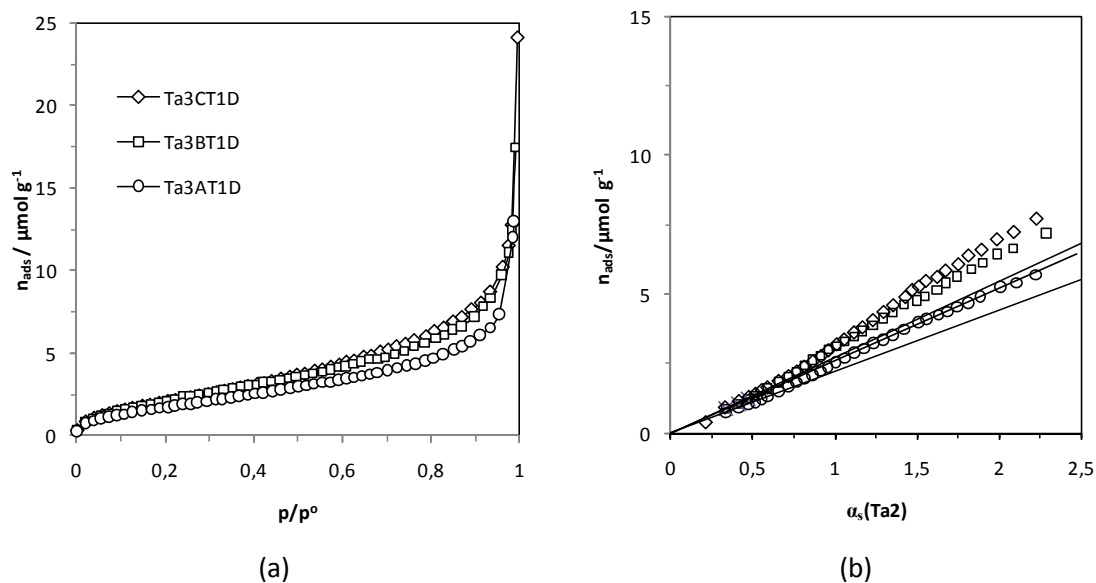


**Fig. 46** – (a) Isotérmicas de adsorção de azoto a 77K nos materiais após a etapa de de formação de dielétrico de Ta1, e (b) respectivas representações  $\alpha_s$  usando como referência a isotérmica reduzida, na forma  $\alpha_s$ , obtida para Ta2.

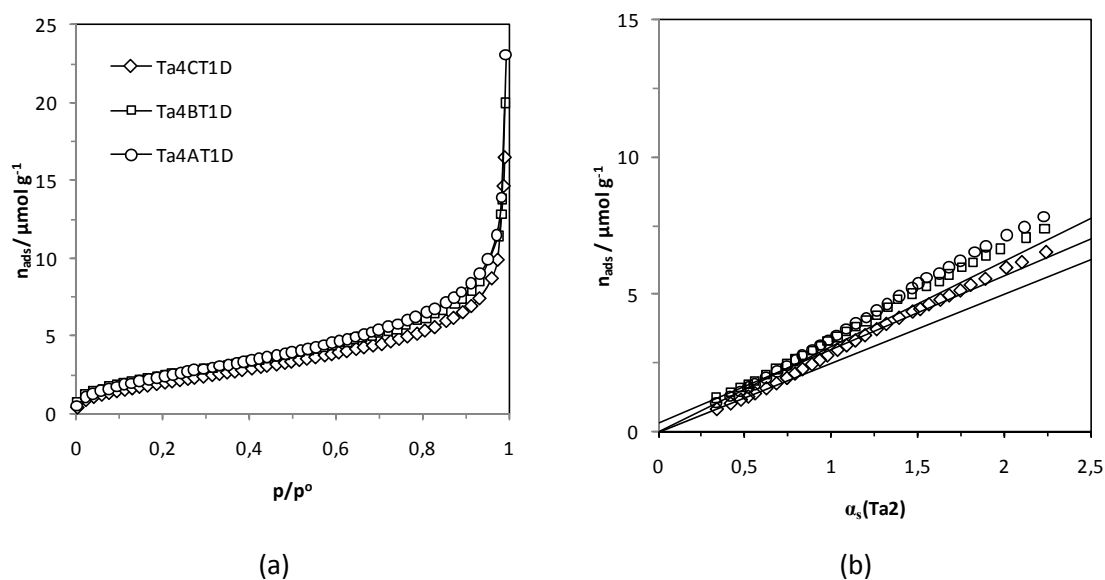


**Fig. 47** – (a) Isotérmicas de adsorção de azoto a 77K nos materiais após a etapa de de formação de dielétrico de Ta2, e (b) respectivas representações  $\alpha_s$  usando como referência a isotérmica reduzida, na forma  $\alpha_s$ , obtida para Ta2.

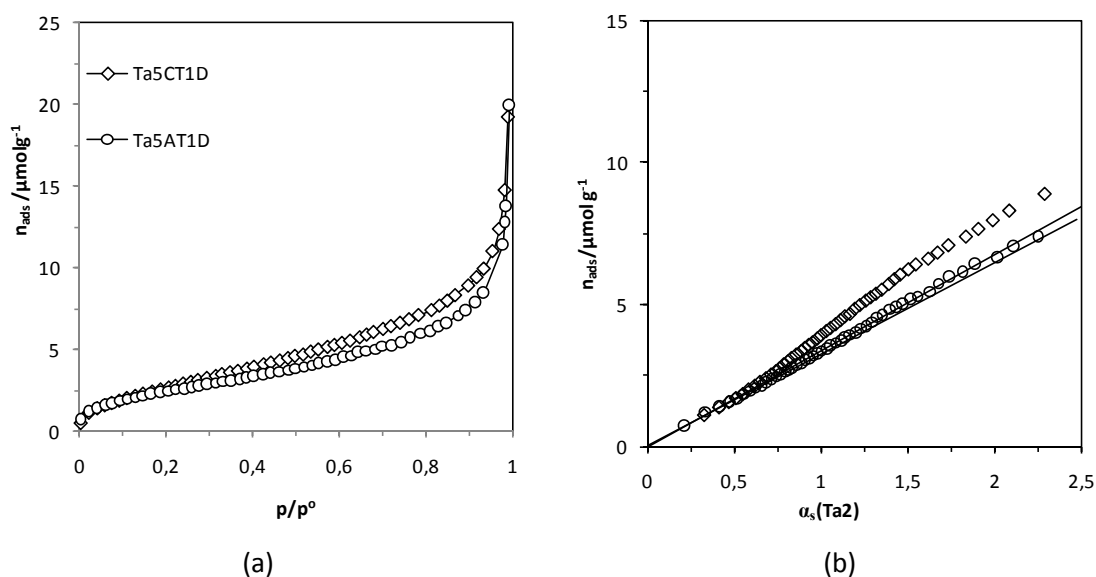




**Fig. 48** – (a) Isotérmicas de adsorção de azoto a 77K nos materiais após a etapa de formação de dielétrico de Ta3, e (b) respectivas representações  $\alpha_s$  usando como referência a isotérmica reduzida, na forma  $\alpha_s$ , obtida para Ta2.



**Fig. 49** – (a) Isotérmicas de adsorção de azoto a 77K nos materiais após a etapa de formação de dielétrico de Ta4, e (b) respectivas representações  $\alpha_s$  usando como referência a isotérmica reduzida, na forma  $\alpha_s$ , obtida para Ta2.



**Fig. 50** – (a) Isotérmicas de adsorção de azoto a 77K nos materiais após a etapa de de formação de dielétrico de Ta5, e (b) respectivas representações  $\alpha_s$  usando como referência a isotérmica reduzida, na forma  $\alpha_s$ , obtida para Ta2.

**Tabela 5.11.** Resultados da aplicação do método BET e do método  $\alpha_s$  às isotérmicas de adsorção de azoto a 77K em amostras após a etapa de formação de dielétrico.

Amostra	$A_s(\text{BET}) / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$	C(BET)	$A_s(\alpha_s) / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$V_{\text{mic}} / 10^{-5} \text{cm}^3(\text{liq})\text{g}^{-1}$
Ta1AT1D	0,17	34	0,17	0,0
Ta1BT1D	0,21	17	0,18	0,0
Ta1CT1D	0,17	31	0,17	0,0
Ta2AT1D	0,20	27	0,17	0,7
Ta2BT1D	0,16	20	0,14	0,0
Ta2CT1D	0,16	22	0,15	0,0
Ta3AT1D	0,16	20	0,14	0,0
Ta3BT1D	0,20	18	0,17	0,0
Ta3CT1D	0,20	20	0,18	0,0
Ta4AT1D	0,23	18	0,20	0,0
Ta4BT1D	0,21	34	0,17	1,2
Ta4CT1D	0,18	20	0,16	0,0
Ta5AT1D	0,22	20	0,22	0,0
Ta5CT1D	0,26	17	0,21	0,2

### 5.3 Caracterização por adsorção de cripton a 77K

A isotérmica de adsorção de cripton a 77K e respetiva representação BET para o pó de tântalo inicial Ta5 estão apresentadas na fig. 52. Na fig. 53 estão representados a isotérmica de adsorção e representação BET para o material após prensagem de Ta2.

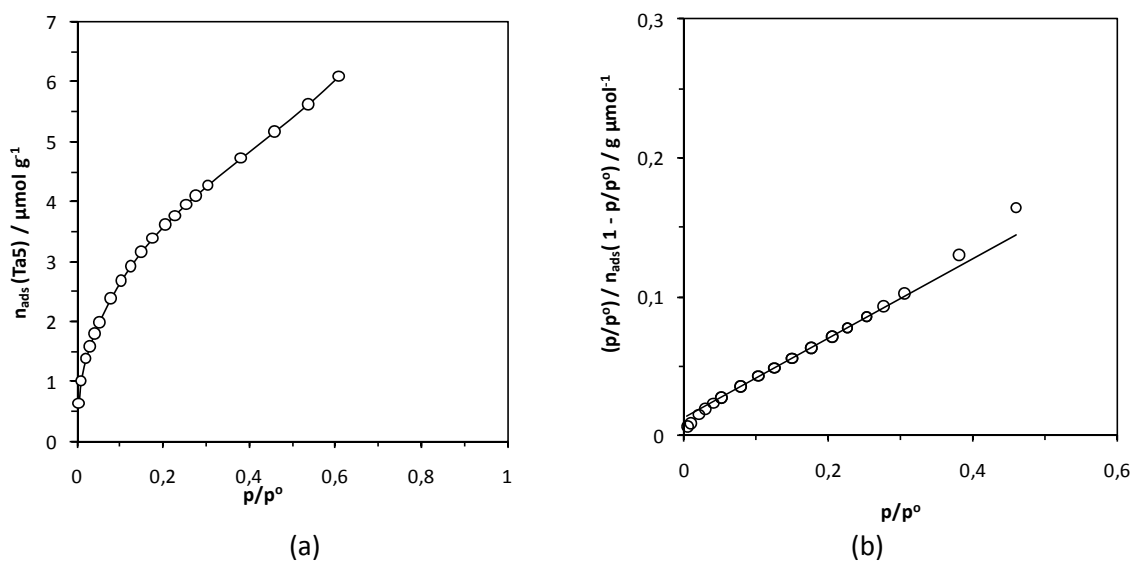


Fig. 51 – Isotérmica de adsorção de cripton a 77K (a) e representação BET (b) para Ta5.

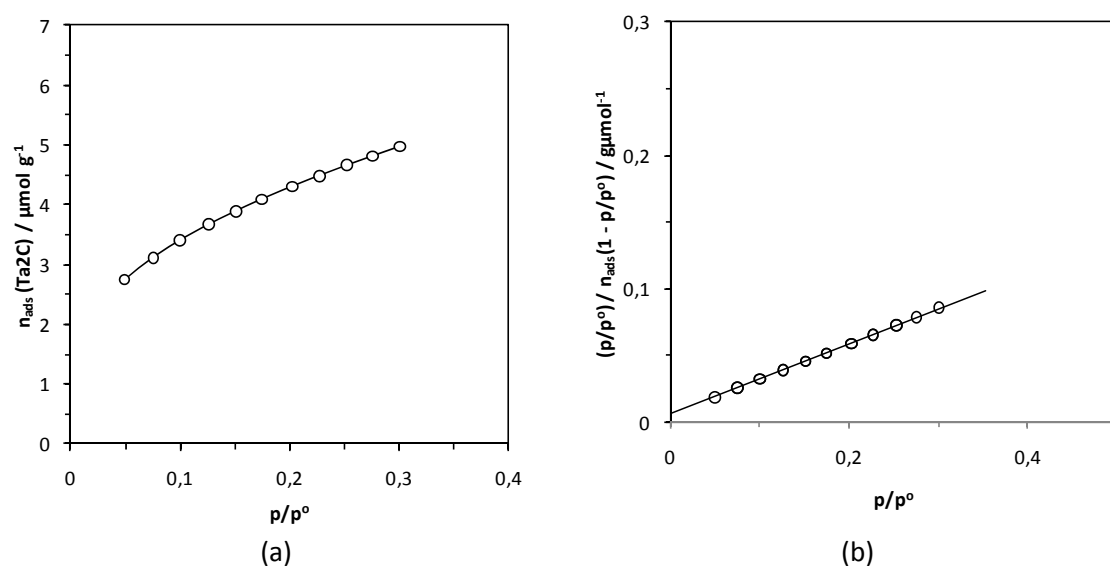
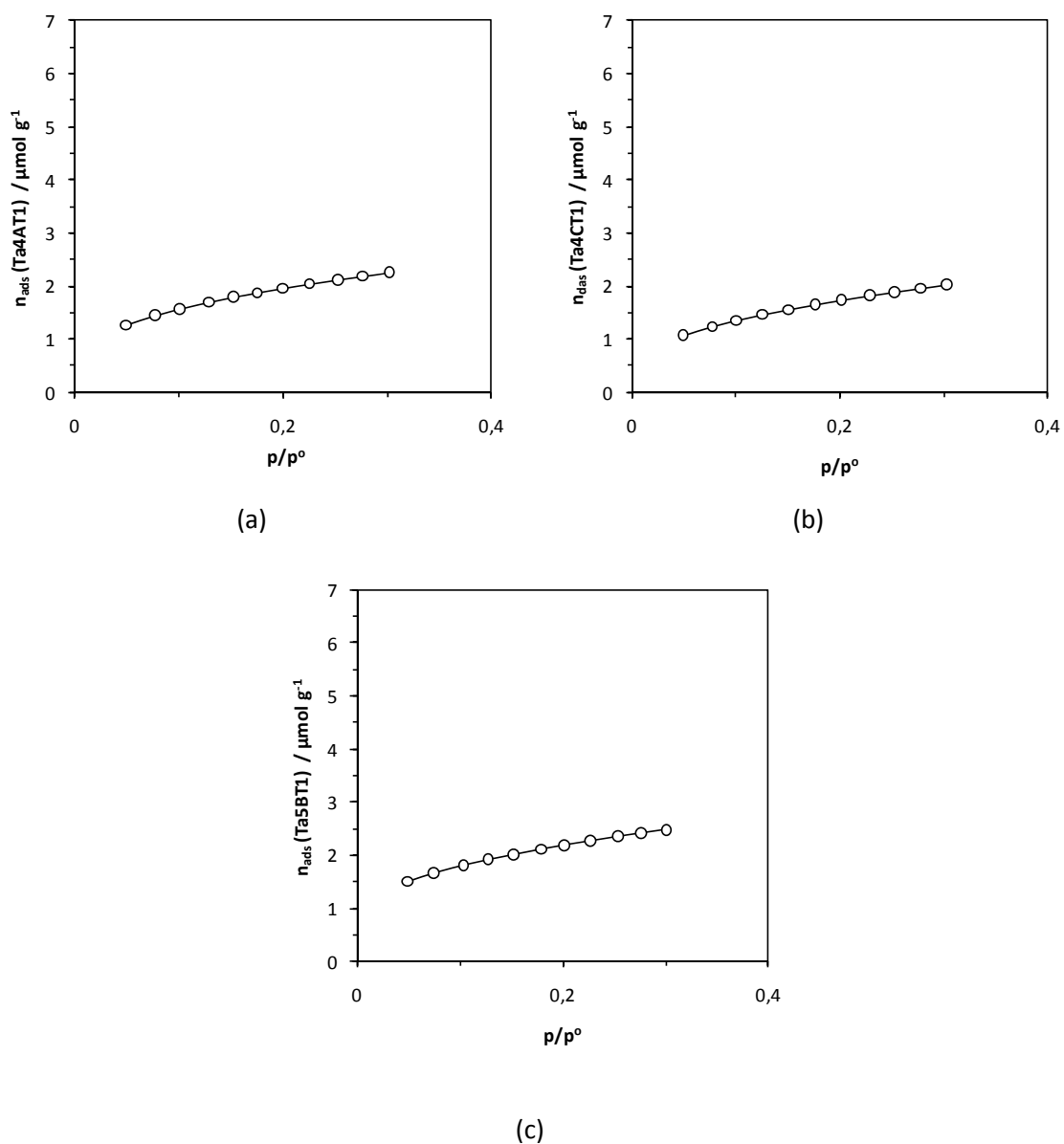
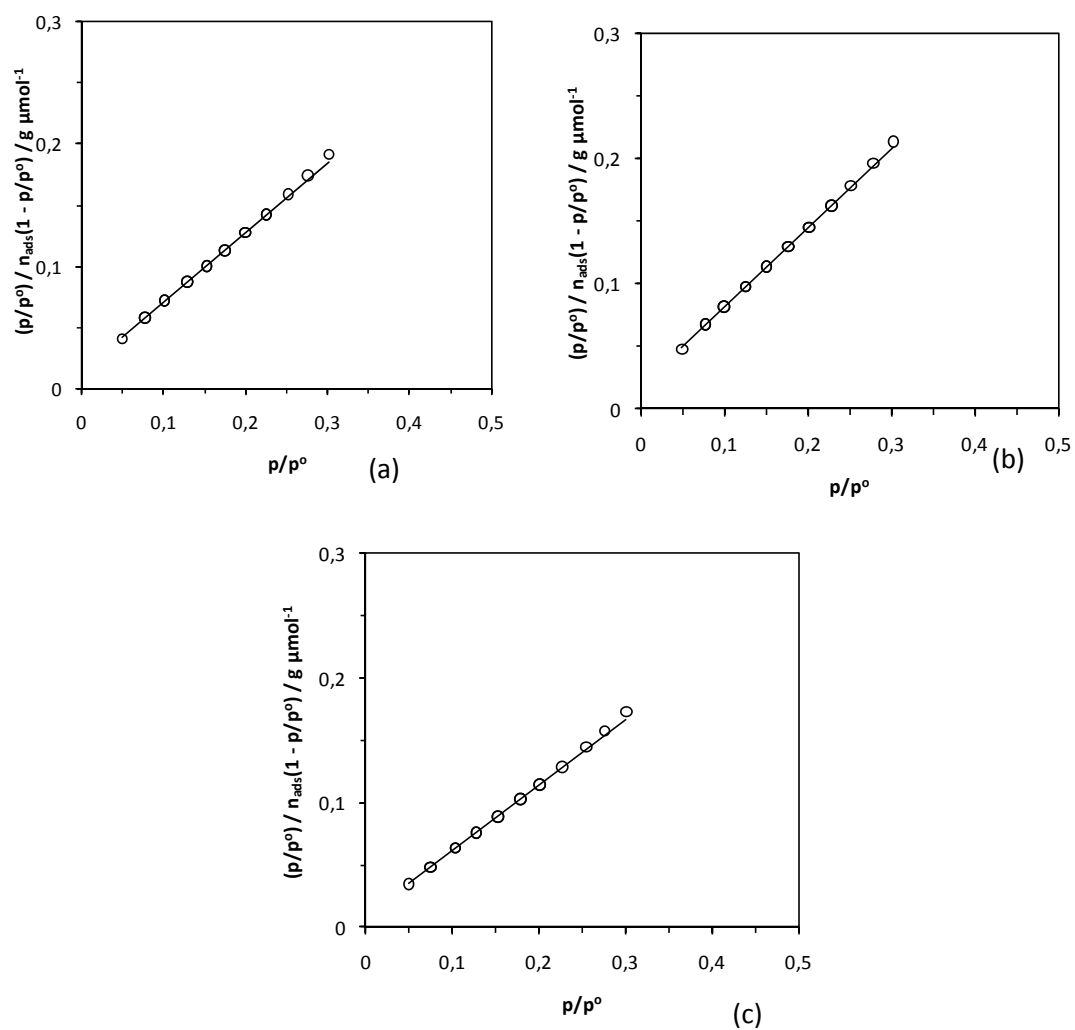


Fig. 52 – Isotérmica de adsorção de cripton a 77K (a) e representação BET (b) para Ta2C.

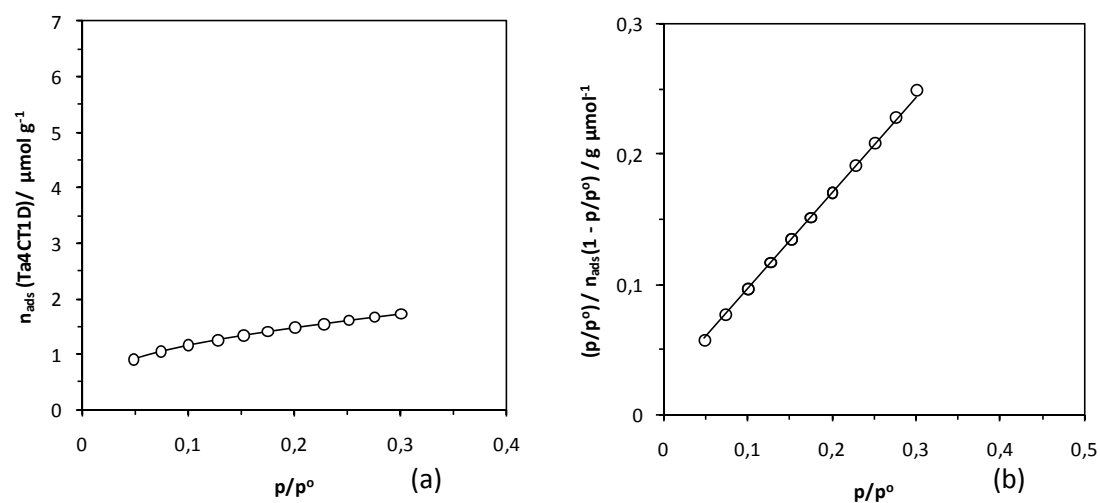
Por meio da fig. 53 apresenta-se as isotérmicas de adsorção de cripton a 77K para os materiais após sinterização e na fig. 54 encontram-se as respectivas representações BET. As isotérmicas de adsorção de cripton a 77K e representação BET para o material após formação de dielétrico estão apresentados na fig. 55.



**Fig. 53** - Isotérmicas de adsorção de cripton a 77K para (a) Ta4AT1, (b) Ta4CT1 e (c) Ta5BT1



**Fig. 54** - Representações BET para (a) Ta4AT1, (b) Ta4CT1 e (c) Ta5BT1.



**Fig. 55** – Isotérmicas de adsorção de crípton a 77K (a) e representação BET (b) para Ta4CT1D.

**Tabela 5.12.** Resultados da aplicação do método BET à adsorção de crípton a 77K

Amostra	$A_s \text{ (BET)} / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$	C(BET)
Ta5	0,41	23
Ta2C	0,47	39
Ta4AT1	0,21	42
Ta4CT1	0,19	34
Ta5BT1	0,23	59
Ta4CT1D	0,16	32

Mediante a análise obtida para adsorção de azoto a 77K tendo-se verificado que as amostras apresentavam baixa área superficial específica em particular após sinterização realizaram-se alguns ensaios com cripton, a 77K, uma vez que utilizando cripton a massa de amostra pode ser menor mesmo para adsorventes com baixa área superficial, sendo possível obter segurança no que diz respeito ao resultado. Para este tipo de adsorativo não é possível obter a isotérmica de adsorção completa, no entanto para a amostra Ta5 foi possível evidenciar um pouco mais da isotérmica de adsorção de cripton a 77K, sendo uma técnica apenas usada para determinar a área específica pelo método BET. Como se pode constatar a linearidade das representações BET é muito boa.

Como se pode verificar pela comparação dos resultados apresentados na tabela 5.12, com resultados de adsorção de azoto apresentados anteriormente, os valores obtidos com ambos adsorativos são bastante concordantes, sendo mesmo iguais para algumas amostras. Para a amostra Ta5BT1 apenas foi realizada a adsorção de cripton, a 77K, devido à pequena quantidade da amostra. No entanto, constata-se que o valor é inferior ao do pó inicial Ta5, em consistência com o que se verificou, por adsorção de  $\text{N}_2$ , para outras amostras resultantes da etapa de sinterização.

#### 5.4 Caracterização por picnometria de hélio

Com o intuito de comparar os valores de densidade entre as várias fases de processamento inicial de um condensador, assim como comparar os valores experimentais de densidade obtidos por picnometria de hélio com os obtidos a partir dos resultados de DRX (picos do tântalo) foram analisados os cinco pós de tântalo em estudo assim como um material de cada fase diferente da produção inicial do condensador. Os resultados obtidos apresentam-se na tabela 5.13.

Para os pós de tântalo, na generalidade todos os valores medidos por picnometria de hélio se encontram acima do valor de DRX e também do valor tabelado, sendo estes correspondentes apenas ao tântalo.

Para o caso do material prensado de Ta<sub>2</sub> (Ta<sub>2</sub>C) verifica-se que o seu valor é inferior ao do Ta<sub>2</sub>. No entanto, este valor continua a estar acima do valor de densidade por meio DRX. Para o caso do material sinterizado de Ta<sub>2</sub> (Ta<sub>2</sub>CT1) verifica-se mais uma vez que o valor da densidade de hélio continua a diminuir face ao valor do pó, Ta<sub>2</sub>, o que também ocorre relativamente à densidade do Ta obtido por DRX. Isto acontece porque o material foi sujeito a uma temperatura de sinterização de 1600 °C e como vimos o parâmetro de célula unitária do Ta aumentou.

No que diz respeito a materiais após a formação de dielétrico foram analisados três materiais, para a mesma temperatura, à temperatura de sinterização mais elevada (1600 °C), e para as três densidades de prensagem (5,0 g cm<sup>-3</sup>, 5,5 g cm<sup>-3</sup> e 6,0 g cm<sup>-3</sup>), verificando-se que a densidade é maior para 6,0 e menor para 5,0 g cm<sup>-3</sup>, o que sugere que a densidade por picnometria de hélio é tanto maior quanto maior a densidade de prensagem aplicada. Tendo em conta que o volume geométrico das peças é igual, as grandezas densidade e massa são diretamente proporcionais. Admitindo que a massa de pentóxido de tântalo formado é semelhante entre as três amostras, a uma maior densidade de prensagem corresponderá uma maior massa de tântalo para o mesmo volume e como tal uma densidade obtida por picnometria de hélio mais elevada. De fato em medições de massa de 15 amostras sinterizadas (60-77 peças) verificou-se que a massa média de Ta por peça aumentava com a densidade de prensagem.

Comparando agora os resultados obtidos para Ta<sub>2</sub>CT1D e para Ta<sub>2</sub>CT1, e também por DRX, verifica-se uma diminuição acentuada do valor de densidade por picnometria de hélio após formação de dielétrico, indicando que ocorreu a formação de pentóxido de tântalo (dielétrico) no interior do tântalo. A diminuição pode ser explicada, pelo menos em parte, pela

**Tabela 5.13.** Valores de densidade obtidos por picnometria de hélio e a partir dos resultados de DRX (picos do tântalo) para amostras de pós de tântalo iniciais, após prensagem, após sinterização e após formação de dielétrico.

Amostra	Densidade / g cm <sup>-3</sup>	
	Picnometria de Hélio	DRX
Ta1	17,3013	16,6769
Ta3	16,7833	16,6467
Ta4	16,7872	16,6769
Ta5	16,6835	16,6618
Ta2	16,8637	16,6618
Ta2C	16,7622	16,6921
Ta2CT1	16,7022	16,5264
Ta2AT1D	11,9764	----
Ta2BT1D	12,0995	----
Ta2CT1D	12,3551	16,5564

menor densidade do pentóxido de tântalo. No entanto, os resultados anteriormente apresentados de adsorção de azoto mostraram que após formação de dielétrico existe ainda mesoporosidade acessível ao azoto. Portanto, a quantidade de dielétrico não é muito elevada face à de Ta, e, conseqüentemente, a menor densidade do pentóxido de tântalo não explica a acentuada diferença na densidade obtida por picnometria de He, que se observa. Uma vez que o volume geométrico das peças não variou, e tendo em conta que a massa aumentou devido à formação de pentóxido de tântalo, a acentuada diminuição a nível do valor de densidade por picnometria de hélio após formação de dielétrico, indica que a formação de dielétrico não é uniforme e existem no material espaços vazios fechados para o exterior, ou seja, poros que não ficaram preenchidos mas cujas aberturas ficaram bloqueadas por pentóxido de tântalo. Desta forma, o volume medido por picnometria de hélio é o volume ocupado pelos sólidos, mais o volume dos poros fechados, que é maior do que o da parte sólida apenas e, portanto, a densidade de Ta2CT1D é menor do que a de Ta2CT1, apesar de aumentar a massa devido à formação do pentóxido de tântalo.



## 5.5 Caracterização elétrica

A caracterização elétrica em molhado dos ânodos de tântalo (materiais após a etapa de sinterização) é o último passo dos produtores de pó de tântalo e o primeiro dos seus clientes. Este teste, designado comumente por teste molhado, vai-nos permitir classificar as peças sinterizadas em carga, corrente residual e força de tração do fio, permitindo-nos avaliar a qualidade da peça produzida para o processo a que se destina ou neste caso a qualidade ou adequabilidade do próprio pó em diferentes condições de produção.

O teste molhado consiste na anodização das peças sinterizadas a uma determinada voltagem (entre 30 a 200V), normalmente próxima das voltagens de aplicação a que se destinam, num eletrólito de  $H_3PO_4$  em temperatura. Seguidamente, as peças já com dielétrico formado são medidas eletricamente em carga ( $Q - \mu C$  e  $Q_{esp} - \mu Cg^{-1}$ ), corrente residual ( $I_r - \mu A$ ) também numa solução de eletrólito ácido, uma vez que nesta fase as peças apresentam apenas ânodo e dielétrico, não sendo possível efetuar medições a seco, sem cátodo. No teste molhado é também avaliada a força de tração do fio ao ânodo (FT-N), que será principalmente função do design pois é considerado como parâmetro físico do fio e não elétrico.

Para analisar e caracterizar a gama de pó selecionada – 18.000 a 23.000  $\mu Cg^{-1}$  (18 a 23K), foram definidas diferentes condições de trabalho considerando os limites sugeridos pelos fornecedores e a experiência já adquirida com a utilização em produção de 2 dos pós em estudo. De forma a poder efetuar uma comparação isenta aos pós selecionados, foi definido um único design em termos dimensionais, variando a densidade de prensagem e a temperatura de sinterização, obtendo-se um DOE (Design of Experiment) de 2 fatores a 3 níveis.

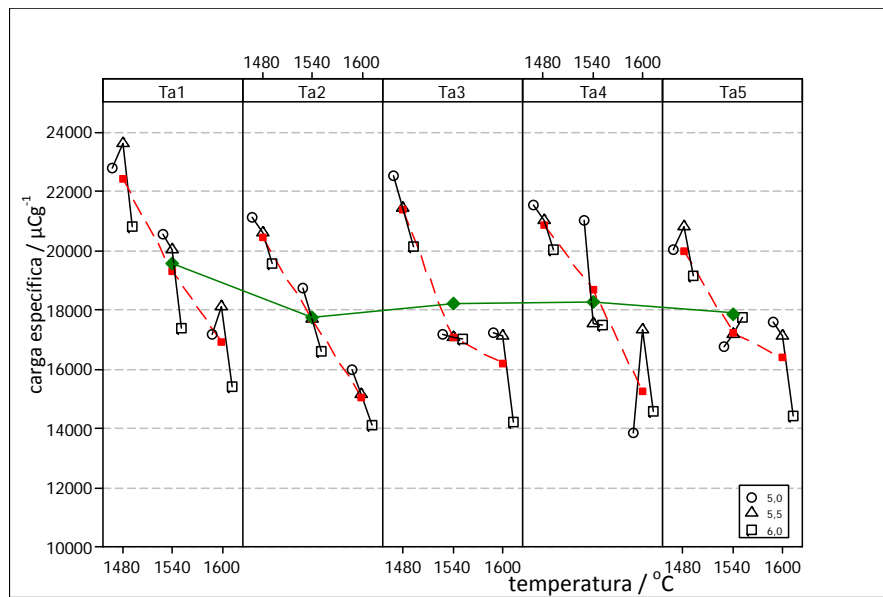
Considerando que estes pós são para utilizar em aplicações de 25-35 Volts, e sendo conhecido que para a produção do dielétrico nos condensadores de tântalo aplicamos tipicamente entre 3 a 4 vezes a voltagem nominal, decidimos efetuar avaliações de teste molhado de 100V e 150V de forma a caracterizar os pós em análise para a gama de voltagens a que serão sujeitos em produção. Deste modo efetuámos na totalidade 9 ensaios para cada um dos 5 pós em estudo em 2 condições de teste molhado, numa totalidade de 90 ensaios (Apêndice B). De forma a poder analisar mais facilmente os resultados, considerando o elevado número de ensaios e a elevada quantidade de resultados obtidos, recorreu-se ao software de análise estatística – Minitab para sua análise, conseguindo comparar para cada uma das características alvo, os 5 pós para os 2 fatores nos 3 níveis testados separados apenas por teste molhado.

**Tabela 5.14.** Valores de níveis dos fatores utilizados na caracterização eléctrica assim como número de respetivos ensaios a aplicar.

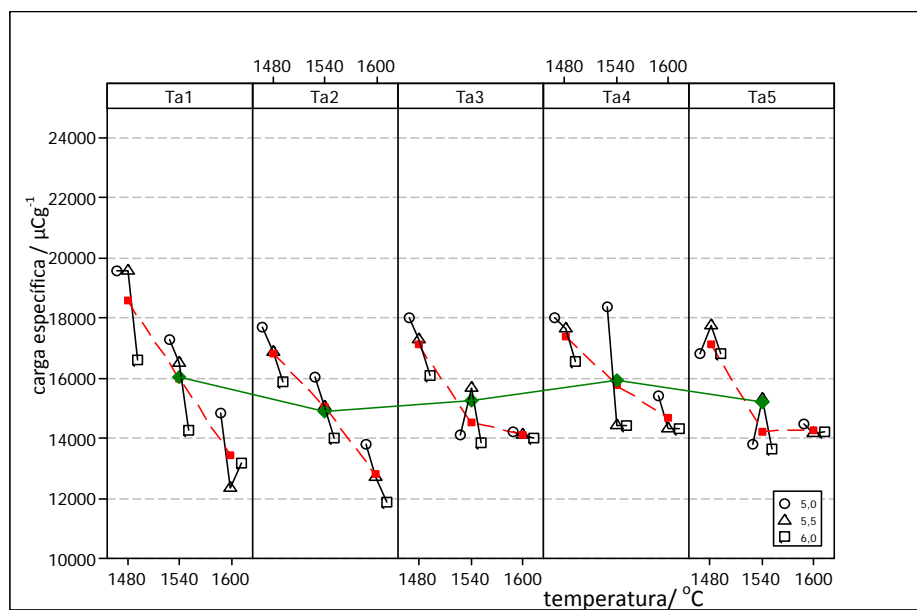
Ensaio	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Densidade de prensagem/ gcm <sup>-3</sup>	5,0	5,5	6,0	5,0	5,5	6,0	5,0	5,5	6,0
Temperatura de Sinterização °C	1480	1480	1480	1540	1540	1540	1600	1600	1600

Nas fig. 56 a 61 são apresentados as representações gráficas de carga específica,  $IrQ^{-1}$  e força de tração, para as três densidades de prensagem e três temperaturas de sinterização nas voltagens de 100 e 150V de teste molhado.

A carga específica ( $\mu Cg^{-1}$ ) do ânodo é o parâmetro que resulta do quociente entre carga eléctrica e a massa do material. Os valores deste parâmetro dependem da carga específica do pó de tântalo utilizado, isto é, este parâmetro é tanto maior quanto maior for a carga específica do próprio pó, no entanto não se pretende apenas que a carga específica seja elevada mas que tendo em contas as condições de operacionalidade esteja dentro da sua gama de trabalho. Este parâmetro está também relacionado como a eficiência volumétrica, pois se os valores forem elevados para as voltagens de aplicação menor será a relação peso/volume do ânodo para uma mesma aplicação. No entanto, este fator será sempre condicionado pela voltagem de aplicação.



(a)

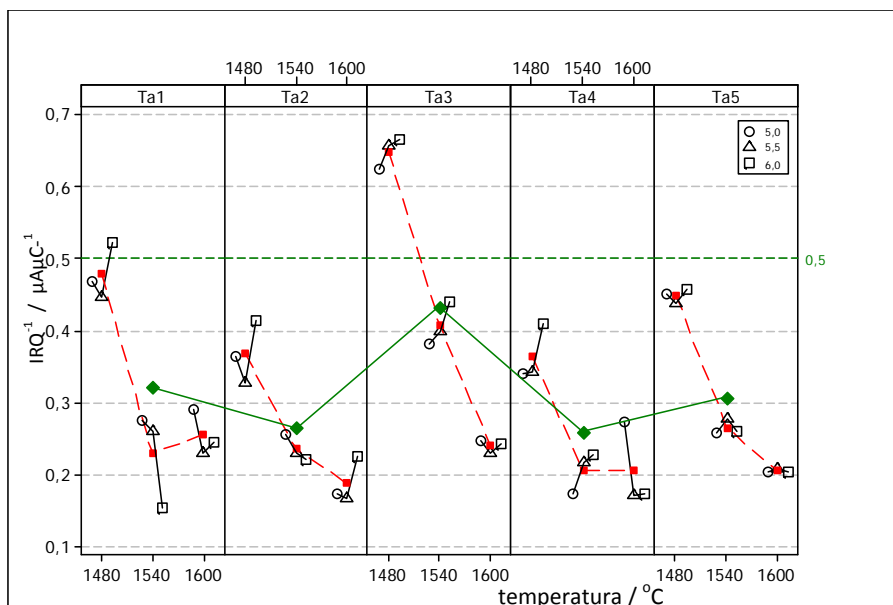


(b)

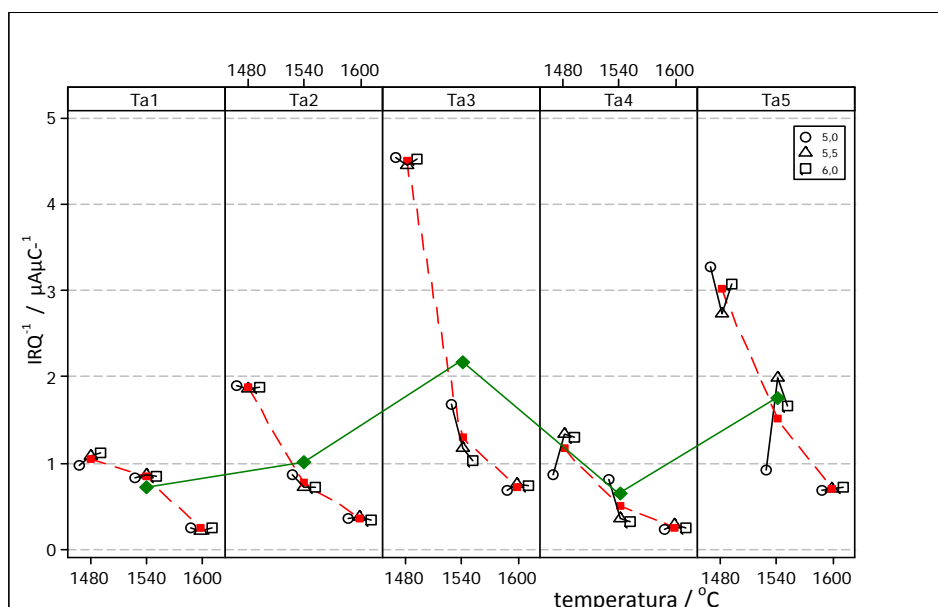
**Fig. 56** – Representação da carga específica em função da temperatura de sinterização para três densidade de prensagem para todos os pós de tântalo usando: (a) 100V de teste molhado; (b) 150V de teste molhado.

Seguidamente caracteriza-se a carga para cada uma dos pós de tântalo para os testes molhados de 100V e 150V para identificar as melhores condições de trabalho tendo em conta o design utilizado. Pode verificar-se que para 100V de teste molhado a média dos valores obtidos se encontra 17500 e 20000  $\mu\text{Cg}^{-1}$  e para 150V de teste molhado se encontra entre 15000 e 16000  $\mu\text{Cg}^{-1}$ . Para 100V de teste molhado verifica-se que para Ta1 e Ta5 a melhor densidade de trabalho surge para 5.5  $\text{gcm}^{-3}$  e temperatura de 1480 °C, no caso de Ta2, Ta3 e Ta4 para 5.0 $\text{gcm}^{-3}$  e 1480 °C. No caso de 150V de teste molhado verifica-se que para Ta1, Ta2, Ta3 e Ta4 a melhor densidade surge para 5,0  $\text{g cm}^{-3}$  e 1480 °C, já para Ta5 as condições ótimas surgem para 5,5 $\text{gcm}^{-3}$  e 1480 °C. 1480 °C e 5,0  $\text{g cm}^{-3}$  e para Ta1 também para 5,5  $\text{g cm}^{-3}$ . De um modo geral verifica-se que a carga específica é tanto mais elevada para temperaturas de sinterização mais baixas (1480 °C), assim como para densidades de prensagem também mais baixas (5,0  $\text{g cm}^{-3}$ ). Isto acontece porque na sinterização as partículas com as elevadas temperaturas coalescem (ficam mais juntas) se a temperatura for mais baixa remete para uma união menor das partículas logo uma área específica mais elevada e como tal uma carga específica mais elevada, para uma temperatura mais elevada remete para uma união maior logo uma área menor e uma carga específica final menor. O mesmo acontecendo a nível de prensagem, logo para a densidade de prensagem mais baixa remete para cargas específicas mais elevadas, e vice-versa.

$\text{IrQ}^{-1}$  este fator indica uma corrente residual (é a corrente que após uma período de carga, flui através do condensador quando lhe é aplicada corrente) pretende-se que esta característica apresente valores o mais baixo possíveis pois pelo produto final a corrente deve ser praticamente nula, esta corrente indica a passagem de corrente através do dielétrico entre os dois condutores do condensador (electrólito e ânodo).



(a)

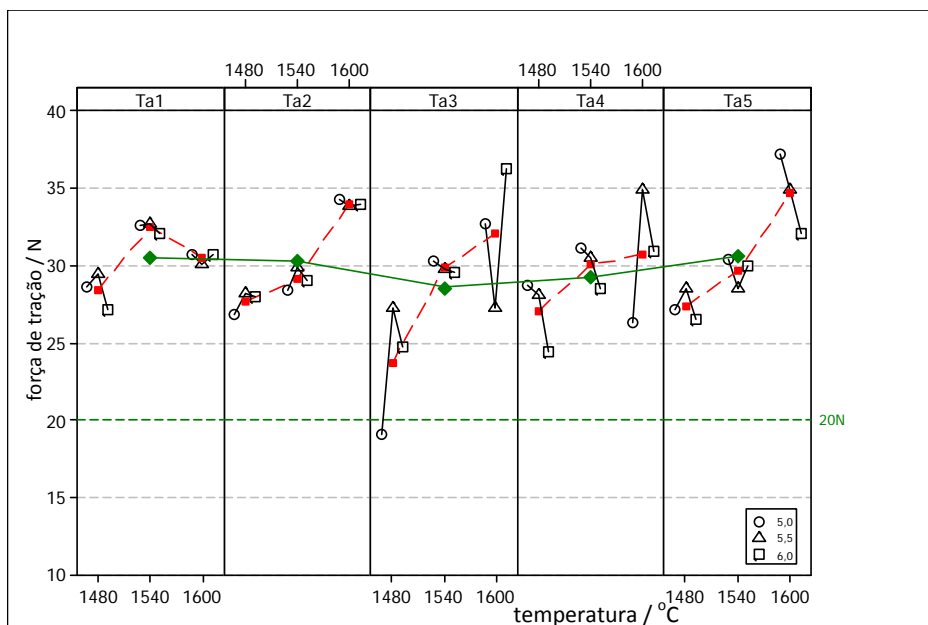


(b)

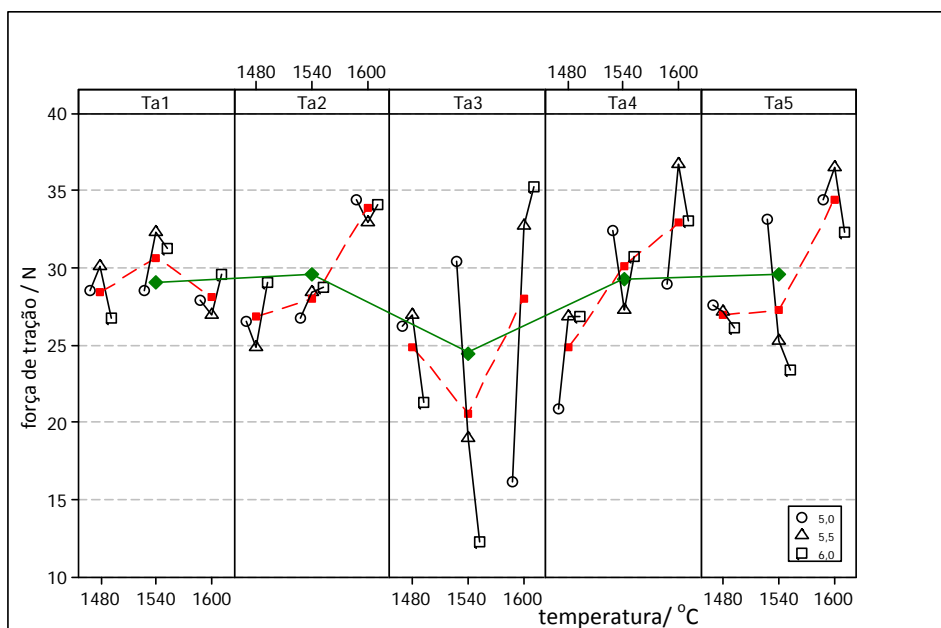
**Fig. 57** – Representação de  $IrQ^{-1}$  em função da temperatura de sinterização para três densidades de prensagem para todos os pós de tântalo usando: (a) 100V de teste molhado; (b) 150V de teste molhado.

Para 100V de teste molhado verifica-se que as condições ótimas de trabalho para Ta1 são de 1540 °C de temperatura de sinterização e densidade de prensagem para 6.0 g cm<sup>-3</sup>, no caso Ta2, Ta3, Ta4 verifica-se para 1600 °C e 5,5 g cm<sup>-3</sup> e por fim para Ta5 as condições de trabalho são 1600 °C e 6,0 g cm<sup>-3</sup>, no entanto para T4 pode também ser 1540 °C e 1600 °C assim como 5,5 e 6,0 g cm<sup>-3</sup>. Para 150V de teste molhado as condições ótimas são na generalidade para todo os pós de 1600 °C e não muito dependentes da densidade de prensagem, verificando-se também que os pós mais estáveis são Ta1 e Ta4, isto é, os pós para os quais a temperatura de sinterização, não faz verificar significativamente o valor de corrente. Neste âmbito o valor limite de referência é de 0,5µA, para 100V os valores estão na generalidade abaixo desse valor, já para 150V os valores estão na generalidade acima desse valor. De um modo geral, para os pós analisados verifica-se que a corrente residual é mais baixa a 100V de formação, do que para 150V o que seria de esperar pois para 150V já é uma condição de trabalho muito perto do limite de operacionalidade dos pós analisados.

O parâmetro força de tração especifica a relação física (força) que existe entre o fio de tântalo e o pó de tântalo que constitui o ânodo é assim desta forma um parâmetro físico do fio não tanto um parâmetro elétrico, e é esperado que seja ( $\geq 20$  N) indicando uma boa ligação física entre o fio e o ânodo.



(a)



(b)

**Fig. 58** - Representação da força de tração em função da temperatura de sinterização para três densidades de prensagem para todos os pós de tântalo usando: (a) 100V de teste molhado; (b) 150V de teste molhado.

Para o fator força de tração verifica-se que os valores são semelhantes tanto para 100V como para 150V, o que seria de esperar uma vez que este fator resulta da ligação entre o ânodo e o fio de tântalo, sendo este mais em função do design propriamente dito (densidade de prensagem e temperatura de sinterização) do que da voltagem de formação. Verifica-se apenas para Ta3 a 150V que existem alguns valores que não se encontram em consenso com os restantes tal devido ao fator medido não estar relacionado com a ligação entre o fio de tântalo e ânodo, mas sim entre a ligação da barra (onde estão ligados os ânodos) e o fio de tântalo metálico da respetivo ânodo. Pois o material passa pela etapa de soldagem a uma barra metálica, estando soldado à barra pelo respetivo fio do tântalo, ocorrendo neste caso algum incidente. Verifica-se que a força de tração se mantém elevada na generalidade dos casos ( $\geq 20N$ ) o que indica que para as condições de design testadas existe uma boa ligação entre o ânodo (pó de tântalo) e fio. Também é possível observar maiores valores de força de tração para temperaturas de sinterização mais elevadas, uma vez que nessas condições das partículas do pó será mais forte.

Para a etapa de análise química do pó de tântalo com dieléctrico formado foi seleccionada a voltagem de 150V uma vez que foi a voltagem que apresentou condições mais adversas (agressivas/limites), a nível de caracterização eléctrica, sendo uma ferramenta útil para tentar perceber uma vez mais alguma diferença entre os pós de tântalo testados.

Nas fig. 59 a 63 (a, b, c e d) encontram-se as representações gráficas contour plots para os parâmetros carga específica, corrente residual, os parâmetros eléctrico analisados mais importantes, para as três densidades de prensagem e três temperaturas de sinterização nas voltagens de 100 e 150V dos pós de tântalo iniciais.



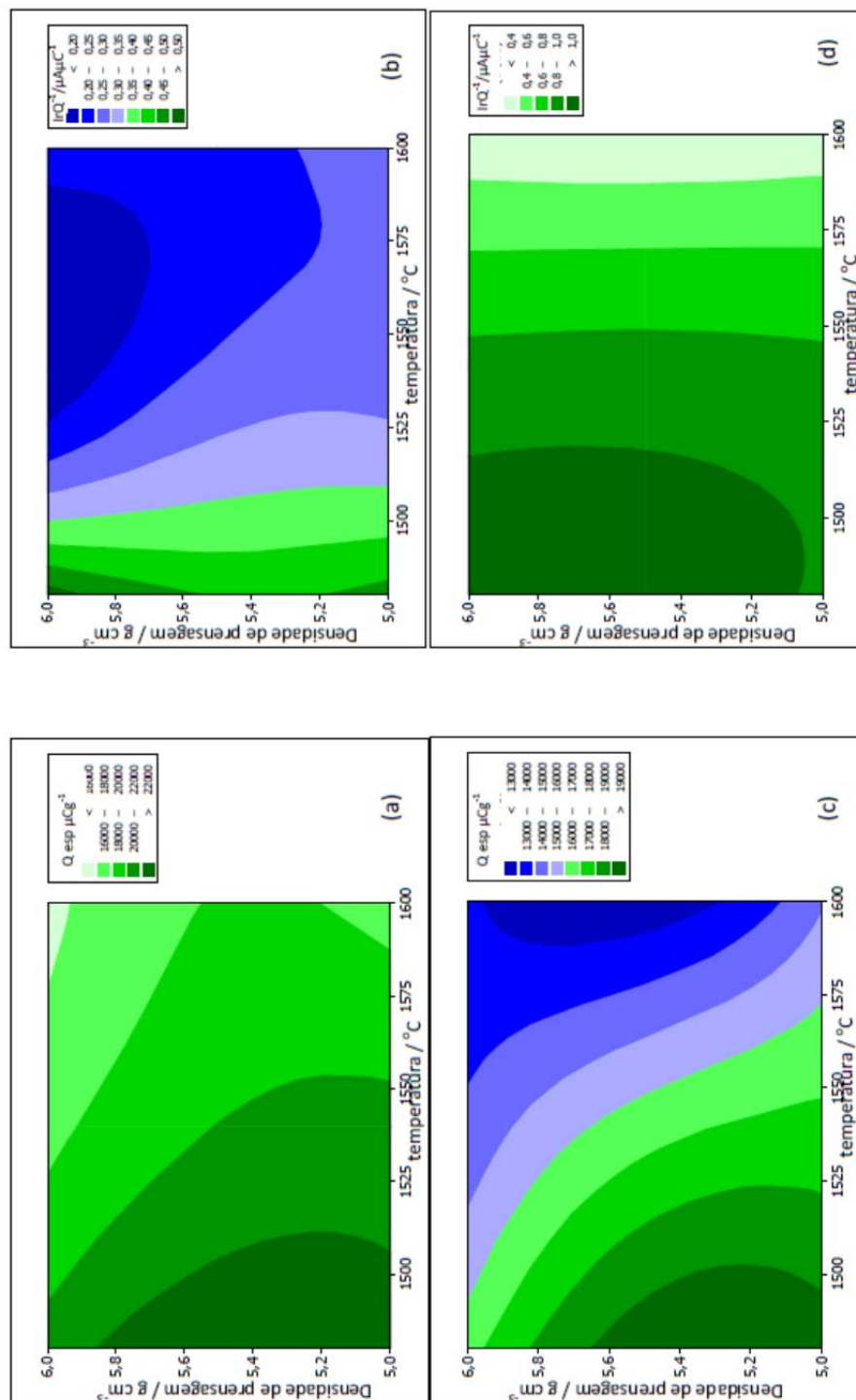


Fig. 59 – Representação da carga específica e  $IrQ^{-1}$  em função das densidades e temperaturas de sinterização para Ta1: (a) carga específica para 100V de teste molhado; (b)  $IrQ^{-1}$  para 100V de teste molhado; (c) carga específica para 150V de teste molhado e (d)  $IrQ^{-1}$  para 150V de teste molhado.

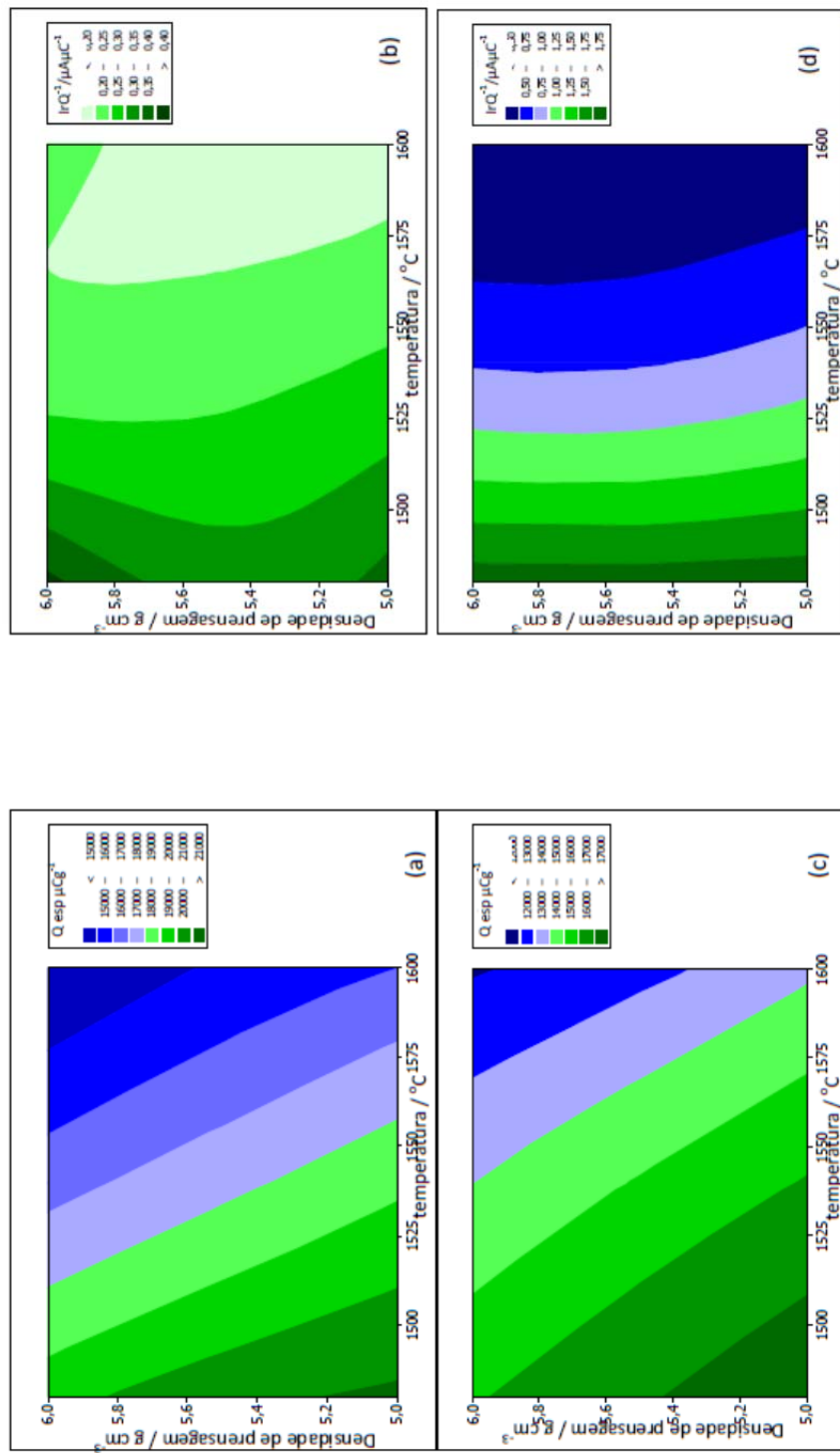
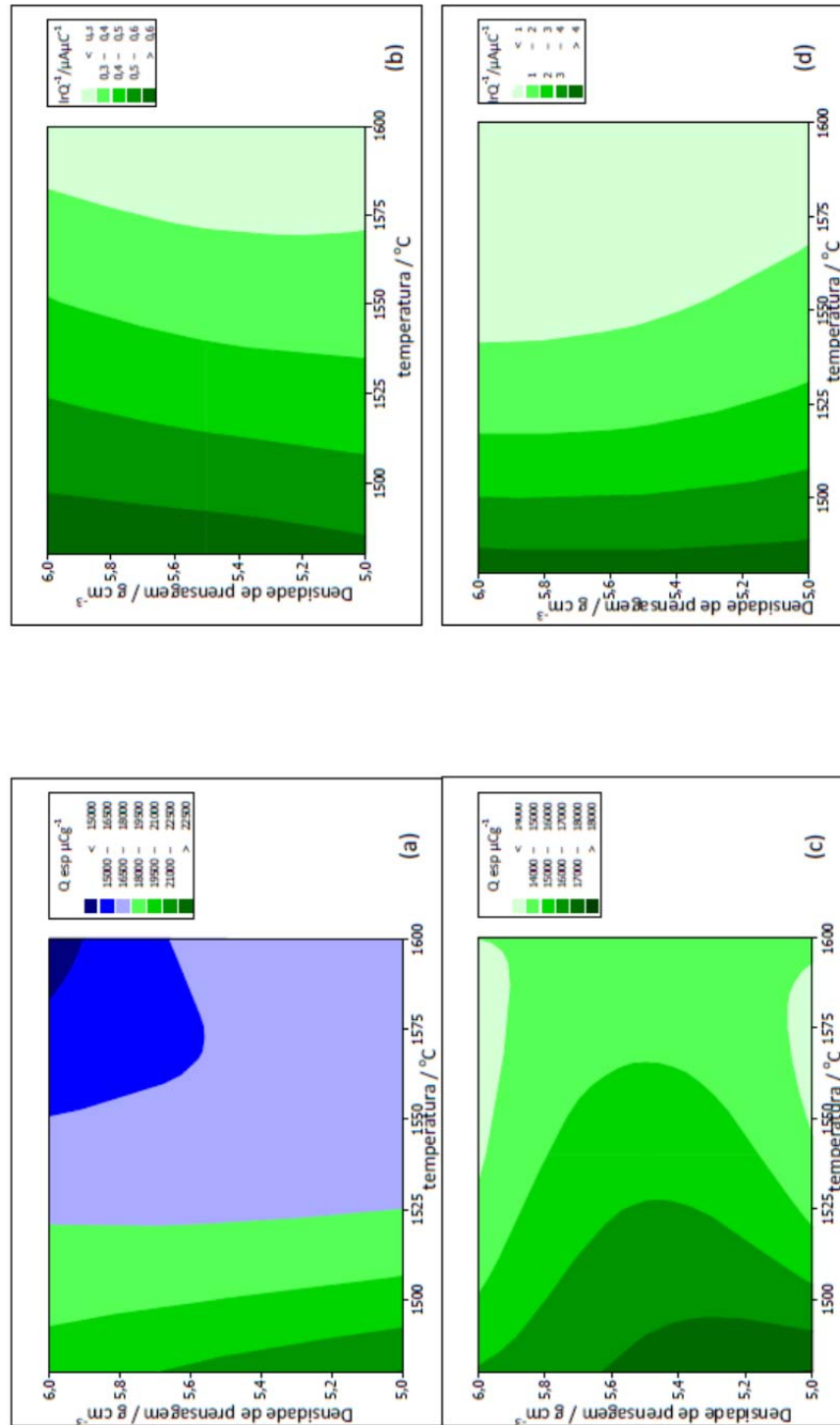
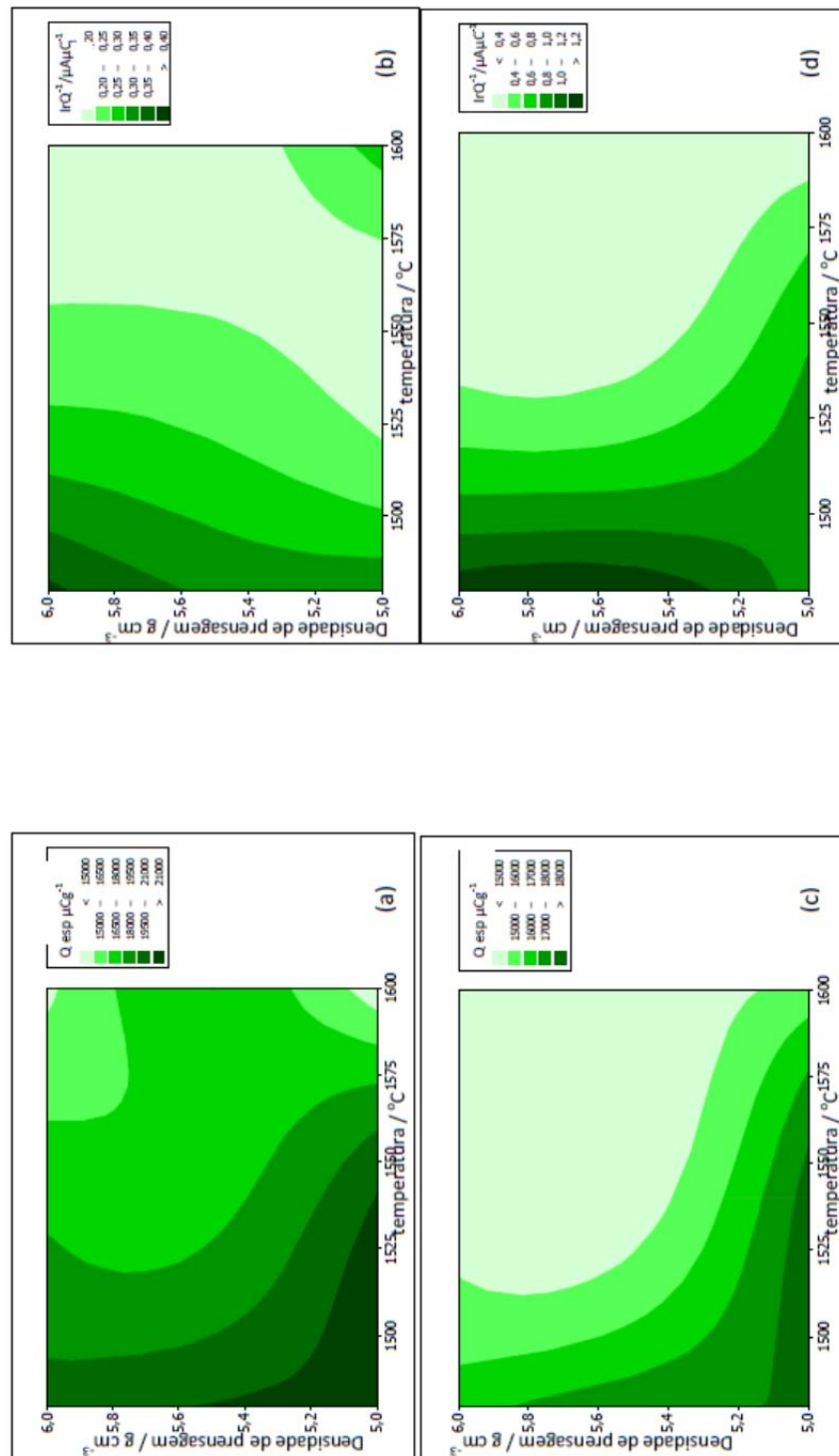


Fig. 60 – Representação da carga específica e IrQ<sup>-1</sup> em função das densidades de prensagem e temperaturas de sinterização para Ta<sub>2</sub>: (a) carga específica para 100V de teste molhado; (b) IrQ<sup>-1</sup> para 100V de teste molhado; (c) carga específica para 150V de teste molhado; e (d) IrQ<sup>-1</sup> para 150V de teste molhado.



**Fig. 61** – Representação da carga específica e IrQ<sup>-1</sup> em função das densidades de prensagem e temperaturas de sinterização para Ta3: (a) carga específica para 100V de teste molhado; (b) IrQ<sup>-1</sup> para 100V de teste molhado; (c) carga específica para 150V de teste molhado; (d) IrQ<sup>-1</sup> para 150V de teste molhado.



**Fig. 62** – Representação carga específica e  $IrQ^3$  em função das densidades de prensagem e temperaturas de sinterização para Ta4: (a) carga específica para 100V de teste molhado; (b)  $IrQ^3$  para 100V de teste molhado; (c) carga específica para 150V de teste molhado e (d)  $IrQ^3$  para 150V de teste molhado.

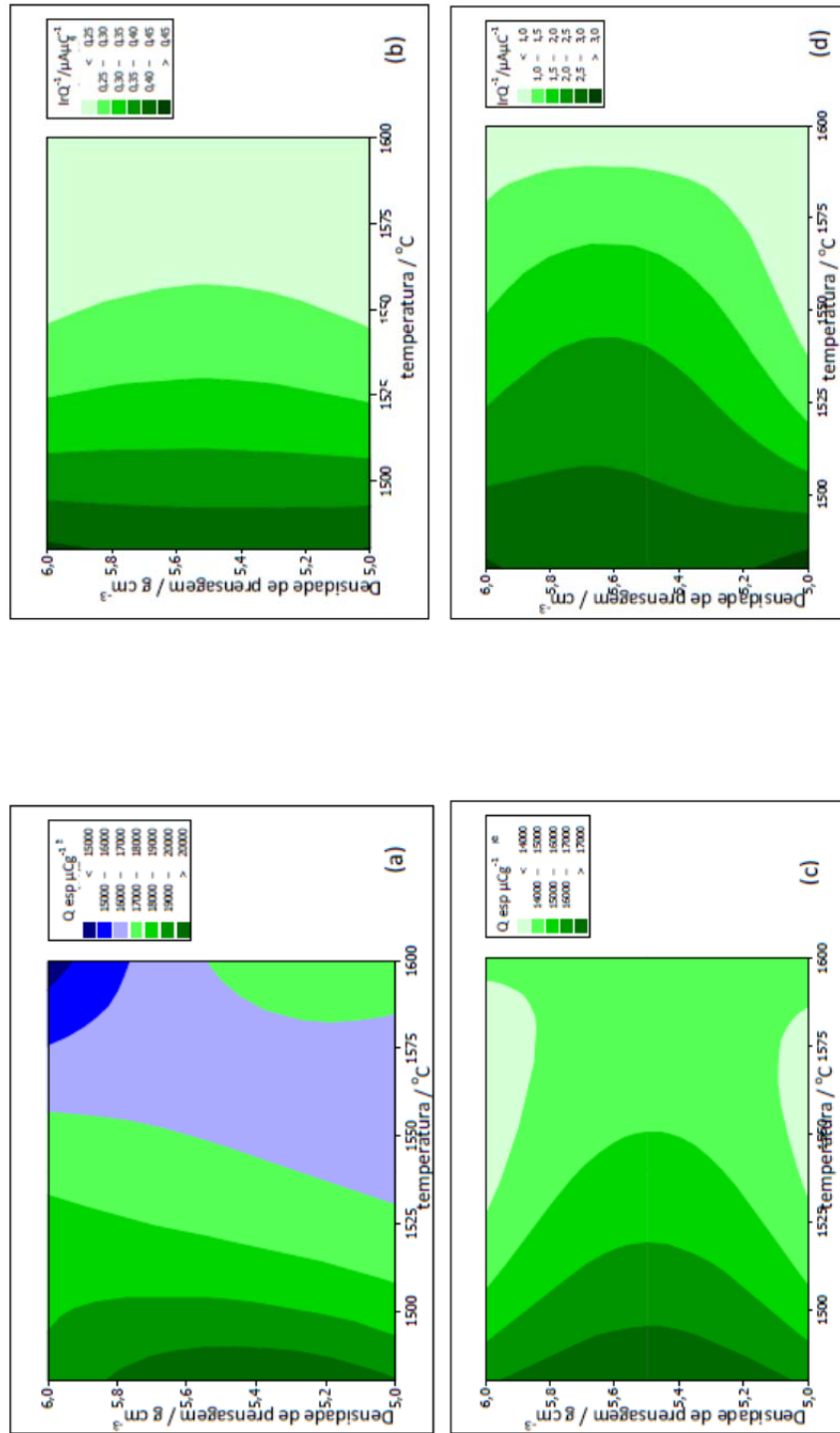


Fig. 63 - Representação carga específica e  $IrQ^2$  em função das densidades de prensagem e temperaturas de sinterização para Ta5: (a) carga específica para 100V de teste molhado; (b)  $IrQ^2$  para 100V de teste molhado; (c) carga específica para 150V de teste molhado; (d)  $IrQ^2$  para 150V de teste molhado.

As representações gráficas contour plots servem como um complemento às representações gráficas apresentadas para caracterização da Carga Específica e  $\text{IrQ}^{-1}$  para 100 e 150V de teste molhado. Por meio das análises destas representações é possível de uma forma imediata e bastante visual identificar zonas ótimas de trabalho de forma a conseguir operar com cargas específicas elevadas o mais possível (dentro das gamas de carga dos pós) e correntes residuais o mais baixas que possível.

Como conclusões de forma generalizada verifica-se que para temperaturas de sinterização mais elevadas surgem valores baixos de corrente residual no entanto também valores baixos de carga específica, o que não se pretende, como tal para cargas mais elevadas devem aplicar-se temperaturas mais baixas. No caso da densidade de prensagem verifica-se que para densidades de prensagem menores obtêm-se elevados valores de carga específica e valores de corrente residual intermédios. De modo mais específico as temperaturas de sinterização ótimas para os pós de tântalo iniciais no caso do parâmetro  $\text{IrQ}^{-1}$  são de 1600 °C já para o parâmetro carga específica são para 1480 °C. No caso da densidade de prensagem para os pós de tântalo iniciais no parâmetro  $\text{IrQ}^{-1}$  surge para 5,5 e 6,0 g cm<sup>-3</sup>, e no parâmetro carga específica para 5,0 e 5,5 g cm<sup>-3</sup>. Neste caso deve o ponto de consenso ser a utilização de uma gama de trabalho de 1540°C para a temperatura de sinterização e 5,5 g cm<sup>-3</sup> para todos os pós de tântalo numa forma geral.

## 6. Conclusões





O trabalho apresentado nesta dissertação visou o estudo da influência das características dos pós de tântalo nos condensadores de tântalo. Foram analisados cinco pós de tântalo pertencentes à gama [18 – 23K], bem como materiais após as etapas de prensagem (para três densidades de prensagem, 5,0, 5,5 e 6,0 g cm<sup>-3</sup>), de sinterização (para três temperaturas, 1480, 1540 e 1600 °C) e de formação de dielétrico (cuja voltagem foi de 150V). A caracterização foi realizada mediante difração de raios X, adsorção de azoto e de cripton, a 77K, picnometria de hélio e também caracterização elétrica.

Em todos os difratogramas de raios X se observaram os picos que puderam ser atribuídos ao tântalo com célula unitária cúbica de corpo centrado. Para as amostras Ta1 e Ta4 observaram-se picos adicionais, de intensidade baixa e muito próximos da maioria dos picos do tântalo, correspondendo a um valor de célula unitária ligeiramente superior ao publicado para tântalo. Tal pico não corresponde a impurezas metálicas, verificando-se mesmo que desaparece quando os materiais são desgaseificados a 120 °C, podendo estar relacionado com ligeiras alterações devido à presença de gases dissolvidos. No caso dos materiais prensados tanto na forma de peça como triturada os valores de  $a$  são também inferiores face ao tabelado não sendo verificadas diferenças face a Ta2 inicial. Para os materiais sinterizados o parâmetro da célula unitária aumenta para todos os casos, e os pico adicionais desaparecem para Ta1 e Ta4. Não são verificadas diferenças quer a nível de densidade de prensagem quer a nível de temperatura de sinterização. Para o caso de dielétrico não se detetou Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> por difração de raios X, concluindo-se que o dielétrico é amorfo.

Genericamente, a diferença máxima entre os valores experimentais de parâmetro de célula unitária e o publicado para tântalo é cerca de -0,3% para os pós iniciais e de +0,3% para os sinterizados.

Por análise de adsorção de azoto a 77K, a adsorção em todos os materiais resulta em isotérmicas aparentemente do tipo II, sendo caracterizada a porosidade pelo método  $\alpha_s$  (de Sing). Todos os resultados de adsorção de azoto, a 77K, foram analisados pelo método BET (Brunauer, Emmett e Teller), tendo-se verificado valores de área superficial específica inferiores a 0,5 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> para todos os casos. Na etapa de sinterização, a área superficial específica é reduzida, mas ainda mensurável, para cerca de 0,25 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> e no caso de formação de dielétrico o seu valor torna-se ainda mais baixo passando para 0,20 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>.

Segundo o método  $\alpha_s$  para os pós de tântalo iniciais Ta1, Ta4 e Ta5 pode concluir-se que comparativamente a Ta2 não há microporosidade, sendo estes materiais não microporosos, enquanto que Ta3 apresenta microporosidade. Na etapa de prensagem ocorre formação de microporosidade, mais propriamente este processo provoca o aparecimento de ultramicroporos. Na etapa de sinterização é formada mesoporosidade, na maioria dos casos,

apresentando-se em alguns casos ainda microporosidade, o que indica que com o processo de sinterização às elevadas temperaturas de sinterização consideradas se formam mesoporos nos materiais analisados. Por fim, após formação de dieléctrico, na generalidade permanece a mesoporosidade e formada em alguns casos, o que indica que mesmo após a formação de pentóxido de tântalo mantém-se ou é formada mesoporosidade acessível ao azoto, a 77K.

Também para adsorção de cripton, a 77K, todos os resultados foram analisados pelo método BET verificando-se concordância de valores de  $A_s$  com os obtidos pela adsorção de azoto a 77K. Sendo os valores inferiores a  $0,5 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  e diminuindo com as etapas intermédias, este tipo de análise foi útil para confirmar que a massa utilizada foi adequada, e também pela experiência de trabalho com um adsorativo diferente do azoto.

Por picnometria de hélio verificou-se diminuição da densidade dos pós de tântalo para as etapas seguintes na formação do condensador, sendo a densidade tanto maior quanto maior a densidade de prensagem aplicada. Ocorre uma diminuição acentuada do valor de densidade por picnometria de hélio após formação de dieléctrico, indicando que a formação de dieléctrico não é uniforme e existem no material espaços vazios fechados para o exterior.

Por fim pela caracterização elétrica foi possível caracterizar parâmetros como força de tração (N),  $\text{IrQ}^{-1}$  ( $\mu\text{A}\mu\text{C}^{-1}$ ) e carga específica ( $\mu\text{Cg}^{-1}$ ), constatando-se que para temperaturas de sinterização mais elevadas surgem valores baixos de corrente residual, no entanto também valores baixos de carga específica o que não se pretende. No caso da densidade de prensagem verifica-se que para densidades de prensagem menores obtêm-se valores de carga específica mais elevados e valores de corrente residual intermédios. As temperaturas de sinterização ótimas no caso de  $\text{IrQ}^{-1}$  são de  $1600^\circ\text{C}$  e para a carga específica são de  $1480^\circ\text{C}$ . No caso da densidade de prensagem no parâmetro  $\text{IrQ}^{-1}$  os valores ótimos são para 5,5 e  $6,0 \text{ g cm}^{-3}$ , e no parâmetro carga específica para 5,0 e  $5,5 \text{ g cm}^{-3}$  sendo a gama de trabalho de consenso  $1540^\circ\text{C}$  para a temperatura de sinterização e  $5,5 \text{ g cm}^{-3}$  para todos os pós de tântalo numa forma geral.

# Apêndice A

Resultados de análise de difratogramas de raios X



Tabela A.1. Resultados de análise dos difratogramas de raios X dos pós de Tântalo Ta1, Ta2, Ta3, Ta4 e Ta5.

Amostra	Valores Observados					Valores Calculados						
	2θ /°	d <sub>hkl</sub> /nm	Intensidade/%	hkl	a (exp) /nm	aexp médio /nm	σ/nm	2θ /°	d <sub>hkl</sub> /nm	a (calculado) /nm	V/nm³	Densidade/ g cm³
Ta1*	38,524	0,2334	100	110	0,3302			38,509	0,2336			
	55,603	0,1651	16,7	200	0,3303			55,596	0,1652			
	69,662	0,1348	34,0	211	0,3304			69,663	0,1349			
	82,516	0,1168	10,0	220	0,3304	0,3303	5,62E-05	82,527	0,1168	0,3304	0,0361	16,6618
	95,020	0,1044	14,4	310	0,3303			95,016	0,1045			
Ta1	107,740	0,0953	3,4	222	0,3304			107,750	0,0954			
	121,490	0,0882	18,9	321	0,3304			121,490	0,0883			
	38,529	0,2334	100	110	0,3302			38,514	0,2336			
	55,604	0,1651	20,3	200	0,3303			55,603	0,1652			
	69,660	0,1348	40,1	211	0,3304			69,673	0,1349			
Ta2	82,539	0,1167	11,0	220	0,3303	0,3303	5,15E-05	82,539	0,1168	0,3303	0,0360	16,6769
	95,027	0,1044	15,6	310	0,3303			95,031	0,1045			
	107,778	0,0953	4,0	222	0,3303			107,77	0,0954			
	121,509	0,0882	22,2	321	0,3303			121,52	0,0883			
	38,537	0,2334	100	110	0,3301			38,507	0,2336			
Ta2	55,615	0,1651	19,9	200	0,3302			55,594	0,1652			
	69,669	0,1348	38,4	211	0,3303			69,661	0,1349			
	82,526	0,1167	12,8	220	0,3304	0,3303	9,80E-05	82,524	0,1168	0,3304	0,0361	16,6618
	95,015	0,1044	15,0	310	0,3304			95,012	0,1045			
	107,738	0,0953	4,4	222	0,3304			107,75	0,0954			
Ta3	121,477	0,0882	22,4	321	0,3304			121,49	0,0883			
	38,524	0,2335	100	110	0,3302			38,497	0,2337			
	55,590	0,1651	18,1	200	0,3304			55,577	0,1652			
	69,664	0,1348	33,8	211	0,3303			69,639	0,1349			
	82,501	0,1168	11,6	220	0,3304	0,3304	8,93E-05	82,497	0,1168	0,3305	0,0361	16,6467
Ta3	94,976	0,1044	15,2	310	0,3305			94,978	0,1045			
	107,699	0,0953	3,8	222	0,3305			107,71	0,0954			
	121,424	0,0883	19,4	321	0,3305			121,43	0,0883			
	38,532	0,2334	100	110	0,3302			38,509	0,2336			
	55,603	0,1651	14,6	200	0,3303			55,596	0,1652			
Ta4 *	69,673	0,1348	31,8	211	0,3303			69,663	0,1349			
	82,522	0,1168	10,8	220	0,3304	0,3303	7,49E-04	82,527	0,1168	0,3305	0,0361	16,6467
	95,024	0,1044	12,3	310	0,3303			95,016	0,1045			
	107,752	0,0953	4,3	222	0,3304			107,75	0,0954			
	121,485	0,0882	18,7	321	0,3304			121,49	0,0883			

<b>Te4</b>	38,547	0,2333	100	110	0,3300	38,521	0,2335	
	55,643	0,1650	17,7	200	0,3301	55,614	0,1651	
	69,679	0,1348	36,7	211	0,3303	69,687	0,1348	
	82,564	0,1167	13,9	220	0,3302	82,558	0,1168	0,0360
	95,038	0,1044	15,8	310	0,3303	95,054	0,1044	16,6769
	107,801	0,0953	4,7	222	0,3303	107,8	0,0953	
	121,537	0,0882	25,7	321	0,3303	121,56	0,0883	
<b>Te5</b>	38,531	0,2334	100	110	0,3302	38,498	0,2337	
	55,598	0,1651	20,6	200	0,3303	55,579	0,1652	
	69,648	0,1348	36,9	211	0,3304	69,641	0,1349	
	82,502	0,1168	11,6	220	0,3304	82,5	0,1168	0,0361
	94,977	0,1044	14,6	310	0,3305	94,982	0,1045	16,6618
	107,711	0,0953	4,5	222	0,3304	107,71	0,0954	
	121,424	0,0883	20,3	321	0,3305	121,44	0,0883	

\*Após ter sido degaseificado a 120 °C

Tabela A.2. Resultados de análise dos difratogramas de raios X dos materiais após etapa de prensagem, Ta2A, Ta2B e Ta2C na forma de peça e após ter sido moída num almofariz de ágata (assinalada por \*).

Amostra	Valores Observados					Valores Calculados						
	2θ <sup>o</sup>	d <sub>hkl</sub> /nm	Intensidade /%	hkl	a (exp) /nm	aexp médio /nm	σ/nm	2θ <sup>o</sup>	d <sub>hkl</sub> /nm	a (calculado) /nm	Volume /nm <sup>3</sup>	Densidade/g cm <sup>3</sup>
Ta2A <sup>*</sup>	38,501	0,2336	100	110	0,3304			38,491	0,2337			
	55,586	0,1652	15,0	200	0,3304	0,3304	5,77E-05	55,568	0,1652	0,3305	0,0361	16,6467
	69,621	0,1349	31,1	211	0,3305			69,627	0,1349			
Ta2A	38,557	0,2333	100	110	0,3299			38,526	0,2334			
	55,632	0,1650	15,8	200	0,3301	0,3301	2,00E-04	55,621	0,1651	0,3302	0,0360	16,6921
	69,682	0,1348	34,7	211	0,3303			69,697	0,1348			
Ta2B <sup>*</sup>	38,617	0,2329	100	110	0,3295			38,546	0,2333			
	55,699	0,1648	15,0	200	0,3298	0,3297	2,12E-04	55,653	0,1650	0,3300	0,0359	16,7225
	69,738	0,1347	30,6	211	0,3300			69,738	0,1347			
Ta2B	38,555	0,2333	100	110	0,3300			38,529	0,2334			
	55,628	0,1650	17,2	200	0,3302	0,3301	1,15E-04	55,627	0,1650	0,3302	0,0360	16,6921
	69,691	0,1348	33,4	211	0,3302			69,704	0,1348			
Ta2C <sup>*</sup>	38,630	0,2327	100	110	0,3292			38,588	0,2331			
	55,736	0,1647	15,4	200	0,3296	0,3294	2,83E-04	55,715	0,1648	0,3297	0,0358	16,7681
	69,772	0,1346	29,3	211	0,3299			69,820	0,1346			
Ta2C	38,555	0,2333	100	110	0,3300			38,526	0,2334			
	55,629	0,1650	17,0	200	0,3302	0,3302	1,53E-04	55,621	0,1651	0,3302	0,0360	16,6921
	69,674	0,1348	33,6	211	0,3303			69,697	0,1348			

Tabela A.3. Resultados de análise dos difratogramas de raios X das amostras de Ta1 após a etapa de sinterização.

Amostra	Valores Observados					Valores Calculados						
	2θ /°	d <sub>hkl</sub> /nm	Intensidade /%	hkl	a (exp) /nm	a <sub>exp</sub> médio /nm	σ/nm	2θ /°	d <sub>hkl</sub> /nm	a (calculado) /nm	Volume /nm³	Densidade/gcm <sup>-3</sup>
Ta1A1	38,374	0,2343	100	110	0,3314			38,365	0,23443			
	55,376	0,1657	20,5	200	0,3315	0,3315	5,20E-05	55,379	0,16577	0,3315	0,0364	16,4965
	69,375	0,1353	44,4	211	0,3315			69,377	0,13535			
Ta1A2	38,417	0,2341	100	110	0,3311			38,398	0,23424			
	55,423	0,1656	19,9	200	0,3313	0,3312	1,10E-04	55,428	0,16564	0,3313	0,0364	16,5264
	69,438	0,1352	40,2	211	0,3312			69,442	0,13524			
Ta1A3	38,406	0,2341	100	110	0,3311			38,388	0,2343			
	55,421	0,1656	19,6	200	0,3313	0,3312	8,74E-05	55,414	0,1656	0,3314	0,0364	16,5114
	69,419	0,1352	41,8	211	0,3313			69,422	0,1352			
Ta1B1	38,367	0,2344	100	110	0,3315			38,37	0,2344			
	55,391	0,1657	18,9	200	0,3314	0,3315	2,52E-05	55,386	0,1657	0,3315	0,0364	16,4965
	69,386	0,1353	43,6	211	0,3315			69,387	0,1353			
Ta1B2	38,400	0,2342	100	110	0,3312			38,398	0,2342			
	55,425	0,1656	19,6	200	0,3312	0,3313	2,00E-05	55,248	0,1656	0,3313	0,0364	16,5264
	69,441	0,1352	43,5	211	0,3312			69,442	0,1352			
Ta1B3	38,401	0,2342	100	110	0,3312			38,381	0,2343			
	55,409	0,1656	17,7	200	0,3313	0,3314	1,11E-04	55,403	0,1657	0,3314	0,0364	16,5114
	69,398	0,1353	39,7	211	0,3314			69,408	0,1353			
Ta1C1	38,368	0,2344	100	110	0,3315			38,365	0,2344			
	55,366	0,1658	17,0	200	0,3316	0,3316	5,13E-05	55,376	0,1658	0,3315	0,0364	16,4965
	69,376	0,1353	42,9	211	0,3315			69,377	0,1354			
Ta1C2	38,420	0,2341	100	110	0,3311			38,394	0,2343			
	55,408	0,1656	22,5	200	0,3314	0,3313	1,55E-04	55,423	0,1656	0,3313	0,0364	16,5264
	69,434	0,1352	46,6	211	0,3313			69,434	0,1352			
Ta1C3	38,412	0,2341	100	110	0,3311			38,388	0,2343			
	55,415	0,1656	20,3	200	0,3313	0,3313	1,29E-04	55,414	0,1657	0,3314	0,0364	16,5114
	69,414	0,1352	49,1	211	0,3314			69,422	0,1353			



Tabela A.4. Resultados de análise dos difratogramas de raios X das amostras de Ta2 após a etapa de sinterização.

Amostra	Valores Observados						Valores Calculados					
	2θ°	d <sub>hkl</sub> /nm	Intensidade /%	hkl	a (exp) /nm	a exp médio /nm	σ/nm	2θ°	d <sub>hkl</sub> /nm	a (calculado) /nm	Volume /nm³	Densidade/gcm³
Ta2AT1	38,399	0,2342	100	110	0,3312			38,392	0,2343			
	55,411	0,1657	18	200	0,3314	0,3313	5,57E-05	55,419	0,1657	0,3313	0,0364	16,5264
	69,430	0,1353	41,3	211	0,3313			69,430	0,1353			
Ta2AT3	38,410	0,2342	100	110	0,3312			38,393	0,2343			
	55,425	0,1656	14,2	200	0,3313	0,3313	6,36E-04	55,421	0,1656	0,3313	0,0364	16,5264
	69,430	0,1353	33	211	0,3313			69,432	0,1353			
Ta2BT1	38,390	0,2343	100	110	0,3313			38,388	0,2343			
	55,419	0,1657	17,7	200	0,3313	0,3313	2,08E-05	55,414	0,1657	0,3314	0,0364	16,5114
	69,420	0,1353	43,3	211	0,3314			69,422	0,1353			
Ta2BT3	38,404	0,2342	100	110	0,3312			38,399	0,2342			
	55,433	0,1656	15,9	200	0,3312	0,3313	3,06E-05	55,430	0,1656	0,3313	0,0364	16,5264
	69,440	0,1352	38	211	0,3313			69,444	0,1352			
Ta2CT1	38,403	0,2342	100	110	0,3312			38,399	0,2342			
	55,427	0,1656	18,7	200	0,3313	0,3313	3,21E-05	55,430	0,1656	0,3313	0,0364	16,5264
	69,443	0,1352	42,2	211	0,3313			69,444	0,1352			
Ta2CT3	38,419	0,2341	100	110	0,3311			38,396	0,2342			
	55,429	0,1656	16,9	200	0,3313	0,3312	1,19E-04	55,426	0,1656	0,3313	0,0364	16,5264
	69,429	0,1353	36,4	211	0,3313			69,439	0,1352			

Tabela A.5. Resultados de análise dos difratogramas de raios X das amostras de Ta3 após a etapa de sinterização.

Amostra	Valores Observados							Valores Calculados				
	2θ <sup>o</sup>	d <sub>hkl</sub> /nm	Intensidade /%	hkl	a (exp) /nm	aexp médio/nm	σ/nm	2θ <sup>o</sup>	d <sub>hkl</sub> /nm	a (calculado) /nm	Volume /nm <sup>3</sup>	Densidade/gcm <sup>3</sup>
Ta3AT1	38,375	0,2344	100	110	0,3315			38,393	0,2343			
	55,415	0,1657	24,9	200	0,3313	0,3314	9,78E-05	55,421	0,1656	0,3313	0,0364	16,5264
	69,442	0,1352	51,0	211	0,3313			69,432	0,1353			
Ta3AT2	38,422	0,2341	100	110	0,3311			38,416	0,2341			
	55,457	0,1656	19,4	200	0,3311	0,3311	3,29E-05	55,455	0,1656	0,3311	0,0363	16,5563
	69,476	0,1352	37,6	211	0,3311			69,478	0,1352			
Ta3AT3	38,423	0,2340	100	110	0,3310			38,408	0,2342			
	55,445	0,1656	15,6	200	0,3312	0,3311	1,30E-04	55,444	0,1656	0,3312	0,0363	16,5414
	69,453	0,1352	34,6	211	0,3312			69,463	0,1352			
Ta3BT1	38,404	0,2342	100	110	0,3312			38,396	0,2342			
	55,410	0,1657	18,0	200	0,3314	0,3313	7,82E-05	55,426	0,1656	0,3313	0,0364	16,5264
	69,440	0,1352	36,7	211	0,3313			69,439	0,1352			
Ta3BT2	38,449	0,2340	100	110	0,3309			38,417	0,2341			
	55,452	0,1656	23,1	200	0,3311	0,3311	1,19E-04	55,457	0,1656	0,3311	0,0363	16,5563
	69,480	0,1352	54,1	211	0,3311			69,480	0,1352			
Ta3BT3	38,421	0,2341	100	110	0,3311			38,411	0,2342			
	55,445	0,1656	15,9	200	0,3312	0,3311	5,99E-05	55,448	0,1656	0,3312	0,0363	16,5414
	69,466	0,1352	31,2	211	0,3312			69,468	0,1352			
Ta3CT1	38,416	0,2341	100	110	0,3311			38,398	0,2342			
	55,421	0,1656	23,6	200	0,3313	0,3312	1,03E-04	55,428	0,1656	0,3313	0,0364	16,5264
	69,440	0,1352	44,1	211	0,3313			69,442	0,1352			
Ta3CT2	38,437	0,23401	100	110	0,3309			38,419	0,2341			
	55,457	0,16555	20,2	200	0,3311	0,3311	9,66E-05	55,461	0,1656	0,3311	0,0363	16,5563
	69,481	0,135173	46,1	211	0,3311			69,485	0,1352			
Ta3CT3	38,446	0,233959	100	110	0,3309			38,413	0,2342			
	55,466	0,165532	18,5	200	0,3311	0,3310	1,47E-04	55,452	0,1656	0,3312	0,0363	16,5414
	69,469	0,135194	34,0	211	0,3312			69,473	0,1352			

Tabela A.6. Resultados de análise dos difratogramas de raios X das amostras de Ta4 após a etapa de sinterização.

Amostra	Valores Observados							Valores Calculados				
	2θ/°	d <sub>hkl</sub> /nm	Intensidade /%	hkl	a (exp) /nm	a <sub>exp</sub> médio/nm	σ/nm	2θ/°	d <sub>hkl</sub> /nm	a (calculado) /nm	Volume /nm³	Densidade/g cm³
Ta4AT1	38,370	0,2344	100	110	0,3315			38,373	0,2343			
	55,385	0,1658	18,2	200	0,3315	0,3315	3,87E-05	55,382	0,1657	0,3315	0,0364	16,4965
	69,401	0,1353	41,6	211	0,3314			69,394	0,1353			
Ta4AT2	38,401	0,2342	100	110	0,3312			38,385	0,2343			
	55,398	0,1657	15,6	200	0,3314	0,3313	9,78E-05	55,410	0,1657	0,3314	0,0364	16,5114
	69,420	0,1353	36,9	211	0,3314			69,410	0,1353			
Ta4AT3	38,411	0,2342	100	110	0,3312			38,378	0,2344			
	55,401	0,1657	20,5	200	0,3314	0,3314	1,79E-04	55,399	0,1657	0,3314	0,0364	16,5114
	69,385	0,1353	45,5	211	0,3315			69,403	0,1353			
Ta4BT1	38,382	0,2343	100	110	0,3314			38,369	0,2344			
	55,387	0,1657	17,3	200	0,3315	0,3315	6,51E-05	55,384	0,1658	0,3315	0,0364	16,4965
	69,380	0,1353	42,5	211	0,3315			69,384	0,1353			
Ta4BT2	38,3918	0,2343	100	110	0,3313			38,385	0,2343			
	55,398	0,1657	16,6	200	0,3314	0,3314	6,13E-05	55,410	0,1657	0,3314	0,0364	16,5114
	69,421	0,1353	42,3	211	0,3314			69,418	0,1353			
Ta4BT3	38,401	0,2342	100	110	0,3312			38,381	0,2343			
	55,406	0,1657	16,7	200	0,3314	0,3314	1,00E-04	55,403	0,1657	0,3314	0,0364	16,5114
	69,404	0,1353	37,6	211	0,3314			69,408	0,1353			
Ta4CT1	38,384	0,2343	100	110	0,3314			38,371	0,2344			
	55,398	0,1657	19,5	200	0,3314	0,3314	5,67E-05	55,388	0,1657	0,3315	0,0364	16,4965
	69,389	0,1353	43,4	211	0,3315			69,389	0,1353			
Ta4CT2	38,406	0,2342	100	110	0,3312			38,377	0,2344			
	55,400	0,1657	17,7	200	0,3314	0,3314	1,33E-04	55,397	0,1657	0,3314	0,0364	16,5114
	69,400	0,1353	44	211	0,3314			69,401	0,1353			
Ta4CT3	38,405	0,2342	100	110	0,3312			38,382	0,2343			
	55,407	0,1657	14,1	200	0,3314	0,3314	1,17E-04	55,404	0,1657	0,3314	0,0364	16,5114
	69,403	0,1353	35,4	211	0,3314			69,411	0,1353			

Tabela A.7. Resultados de análise dos difratogramas de raios X das amostras de Ta5 após a etapa de sinterização.

Amostra	Valores Observados						Valores Calculados					
	2θ <sup>o</sup>	d <sub>hkl</sub> /nm	Intensidade /%	hkl	a (exp)/nm	aexp médio/nm	σ/nm	2θ <sup>o</sup>	d <sub>hkl</sub> /nm	a (calculado)/nm	Volume /nm <sup>3</sup>	Densidade/g cm <sup>3</sup>
Ta5AT1	38,397	0,2342	100	110	0,3313			38,395	0,2343			
	55,400	0,1657	19,0	200	0,3314	0,3313	8,34E-05	55,424	0,1657	0,3313	0,0364	16,5264
	69,437	0,1352	43,9	211	0,3313			69,437	0,1352			
Ta5AT2	38,423	0,2341	100	110	0,3311			38,410	0,2342			
	55,434	0,1656	22,6	200	0,3312	0,3312	9,17E-05	55,446	0,1656	0,3312	0,0363	16,5414
	69,466	0,1352	43,7	211	0,3312			69,466	0,1352			
Ta5AT3	38,417	0,2341	100	110	0,3311			38,405	0,2342			
	55,442	0,1656	18,3	200	0,3312	0,3312	6,01E-05	55,439	0,1656	0,3312	0,0363	16,5414
	69,452	0,1352	34,5	211	0,3312			69,456	0,1352			
Ta5BT1	38,393	0,2343	100	110	0,3313			38,388	0,2343			
	55,402	0,1657	20,9	200	0,3314	0,3313	5,75E-05	55,414	0,1657	0,3314	0,0364	16,5114
	69,428	0,1353	52,5	211	0,3313			69,422	0,1353			
Ta5BT2	38,421	0,2341	100	110	0,3311			38,405	0,2342			
	55,436	0,1656	17,7	200	0,3312	0,3312	9,47E-05	55,439	0,1656	0,3312	0,0363	16,5414
	69,450	0,1352	45,7	211	0,3312			69,456	0,1352			
Ta5BT3	38,416	0,2341	100	110	0,3311			38,402	0,2342			
	55,443	0,1656	14,8	200	0,3312	0,3312	8,32E-05	55,435	0,1656	0,3312	0,0363	16,5414
	69,440	0,1352	35,3	211	0,3313			69,451	0,1352			
Ta5CT1	38,390	0,2343	100	110	0,3313			38,392	0,2343			
	55,408	0,1657	23,5	200	0,3314	0,3313	4,34E-05	55,419	0,1657	0,3313	0,0364	16,5264
	69,436	0,1352	56,9	211	0,3313			69,430	0,1353			
Ta5CT2	38,435	0,2340	100	110	0,3311			38,417	0,2341			
	55,449	0,1656	23,2	200	0,3312	0,3311	1,07E-04	55,457	0,1656	0,3311	0,0363	16,5563
	69,477	0,1352	53,0	211	0,3311			69,480	0,1352			
Ta5CT3	38,417	0,2341	100	110	0,3311			38,404	0,2342			
	55,420	0,1657	13,2	200	0,3313	0,3312	1,01E-04	55,437	0,1656	0,3312	0,0363	16,5414
	69,456	0,1352	29,7	211	0,3312			69,454	0,1352			

# Apêndice B

**Resultados de medições de caracterização elétrica**





Tabela B.1. Resultados de medições de caracterização elétrica para os cinco pós de tântalo iniciais para os dois fatores a três níveis.

Pó	Temper. °C	Força de Tração / N	IRQ <sup>1</sup> / μAUC <sup>1</sup>	Carga Específica/ μCg <sup>-1</sup>	Voltagem / V	Pó	Força de Tração / N	IRQ <sup>1</sup> / μAUC <sup>1</sup>	Carga Específica / μCg <sup>-1</sup>	Pó	Força de Tração / N	IRQ <sup>1</sup> / μAUC <sup>1</sup>	Carga Específica / μCg <sup>-1</sup>
Ta1 5,0	1480	28,7	0,4693	22830	100	Ta1 5,5	29,5	0,4474	23670	Ta1 6,0	27,2	0,5226	20830
Ta1 5,0	1540	32,6	0,2752	20580		Ta1 5,5	32,8	0,2609	20050	Ta1 6,0	32,1	0,1542	17390
Ta1 5,0	1600	30,8	0,2915	17180		Ta1 5,5	30,2	0,2310	18110	Ta1 6,0	30,8	0,2464	15420
Ta2 5,0	1480	26,9	0,3661	21159		Ta2 5,5	28,3	0,3279	20625	Ta2 6,0	28,0	0,4143	19586
Ta2 5,0	1540	28,4	0,2569	18760		Ta2 5,5	29,9	0,2303	17700	Ta2 6,0	29,1	0,2220	16600
Ta2 5,0	1600	34,3	0,1741	15990		Ta2 5,5	33,9	0,1667	15140	Ta2 6,0	34,0	0,2272	14107
Ta3 5,0	1540	19,2	0,6252	22530		Ta3 5,5	27,3	0,6579	21450	Ta3 6,0	24,8	0,6670	20180
Ta3 5,0	1480	30,3	0,3830	17170		Ta3 5,5	29,8	0,3987	17100	Ta3 6,0	29,6	0,4412	17020
Ta3 5,0	1600	32,8	0,2469	17260		Ta3 5,5	27,3	0,2301	17120	Ta3 6,0	36,3	0,2446	14210
Ta4 5,0	1480	28,7	0,3404	21550		Ta4 5,5	28,1	0,3423	21060	Ta4 6,0	24,5	0,4110	20030
Ta4 5,0	1540	31,1	0,1749	21050	150	Ta4 5,5	30,5	0,2170	17530	Ta4 6,0	28,6	0,2280	17510
Ta4 5,0	1600	26,3	0,2749	13850		Ta4 5,5	34,9	0,1716	17350	Ta4 6,0	31,0	0,1751	14600
Ta5 5,0	1480	27,2	0,4512	20050		Ta5 5,5	28,6	0,4388	20840	Ta5 6,0	26,5	0,4580	19165
Ta5 5,0	1540	30,5	0,2580	16750		Ta5 5,5	28,6	0,2788	17200	Ta5 6,0	30,0	0,2610	17740
Ta5 5,0	1600	37,2	0,2046	17590		Ta5 5,5	34,9	0,2089	17130	Ta5 6,0	32,1	0,2044	14440
Ta1 5,0	1480	28,6	0,9802	19570		Ta1 5,5	30,1	1,0870	19600	Ta1 6,0	26,8	1,1195	16600
Ta1 5,0	1540	28,5	0,8381	17280		Ta1 5,5	32,3	0,8696	16490	Ta1 6,0	31,3	0,8545	14280
Ta1 5,0	1600	27,9	0,2640	14860		Ta1 5,5	27,0	0,2270	12320	Ta1 6,0	29,6	0,2567	13170
Ta2 5,0	1480	26,6	1,9024	17690		Ta2 5,5	24,9	1,8699	16875	Ta2 6,0	29,1	1,8818	15890
Ta2 5,0	1540	26,8	0,8686	16068		Ta2 5,5	28,5	0,7320	15076	Ta2 6,0	28,8	0,7295	13987
Ta2 5,0	1600	34,5	0,3727	13810		Ta2 5,5	33,0	0,3844	12690	Ta2 6,0	34,1	0,3529	11898
Ta3 5,0	1480	26,3	4,5400	18040		Ta3 5,5	27,1	4,4621	17270	Ta3 6,0	21,4	4,5349	16080
Ta3 5,0	1540	30,4	1,6844	14140		Ta3 5,5	19,1	1,1820	15660	Ta3 6,0	12,3	1,0360	13852
Ta3 5,0	1600	16,2	0,6904	14210		Ta3 5,5	32,8	0,7682	14130	Ta3 6,0	35,3	0,7433	14010
Ta4 5,0	1480	20,9	0,8796	18040		Ta4 5,5	26,9	1,3380	17640	Ta4 6,0	26,8	1,3140	16580
Ta4 5,0	1540	32,4	0,8110	18410		Ta4 5,5	27,3	0,3657	14450	Ta4 6,0	30,8	0,3383	14420
Ta4 5,0	1600	29,0	0,2357	15400		Ta4 5,5	36,7	0,2894	14330	Ta4 6,0	33,1	0,2568	14310
Ta5 5,0	1480	27,6	3,2766	16820		Ta5 5,5	27,2	2,7312	17750	Ta5 6,0	26,1	3,0720	16840
Ta5 5,0	1540	33,1	0,9310	13790		Ta5 5,5	25,4	1,9970	15294	Ta5 6,0	23,4	1,6600	13621
Ta5 5,0	1600	34,4	0,6939	14490		Ta5 5,5	36,6	0,7029	14150	Ta5 6,0	32,4	0,7319	14240





## Referências



1. R. Pinto. **Condensador**, obtido em 9 de Março de 2012 de museu da eletricidade [www.wikienergia.pt/~edp/index.php?title=Condensador](http://www.wikienergia.pt/~edp/index.php?title=Condensador)
2. H.C. Ohanian, **Physics**, 2ª ed. (International Student Edition), Norton & Company, 1985.
3. F. J. Bueche, E. Hecht, **Física**, 9ª ed, McGraw-Hill de Portugal, 2001
4. **Garrafa de Leyden**, obtido em 10 de Março de 2012 de: [http:// pt.wikipedia.org/wiki/Garrafa\\_de\\_Leiden](http://pt.wikipedia.org/wiki/Garrafa_de_Leiden)
5. **Representação da Garrafa de Leyden desmontável**, obtido em 10 de Março de 2012 de: [g6-2b.blogspot.com/2011/05/garrafa-de-leiden.html](http://g6-2b.blogspot.com/2011/05/garrafa-de-leiden.html)
6. **Representação simples de um condensador** obtido em 20 de Março de: [http:// www.profesormolina.com.ar/tutoriales/componentes/tut-comp.htm](http://www.profesormolina.com.ar/tutoriales/componentes/tut-comp.htm)
7. F. L. Mussoi, M. V. Villaça, **Capacitores**, 3ª ed., Florianópolis – Outubro , 2000, Centro Federal de Educação Tecnológica de Santa Catariina Gerência Educacional de Electrônica, obtido em 10 de Março de [www.inf.unioeste.br/~reginaldo/informatica/capacitor/capacitor1.pdf](http://www.inf.unioeste.br/~reginaldo/informatica/capacitor/capacitor1.pdf)
8. **Física de um condensador** obtido em 10 de Março de: <http://pt.wikipedia.org/wiki/Capacitor>
9. **Energia Armazenada num condensador** obtido em 10 de Março de <http://www.electronica-pt.com/index.php/content/view/31/37/>
10. KEMET Electronics Corporation, **What is a Capacitor – Capacitors in General, Ceramic Capacitors, Tantalum Capacitors**.
11. S. Cachita, **Utilização de surfactantes na impregnação de condensadores eletrolíticos de tântalo**, dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Química, Universidade de Évora, Évora, 2010.

12. **Types of Capacitor**, obtido em 14 de Março de 2012 de [http://www.electronicstutorials.ws/capacitor/cap\\_2.html](http://www.electronicstutorials.ws/capacitor/cap_2.html)
13. **Condensador elétrico** obtido em 9 de Março de 2012 de: [www.infopedia.pt/\\$condensador-electrico](http://www.infopedia.pt/$condensador-electrico)
14. **Tipos de condensadores** obtido em 14 de Março de 2012 de [www.ufrgs.br/eng04030/aulas/.../tiposcon.htm](http://www.ufrgs.br/eng04030/aulas/.../tiposcon.htm)
15. **Condensador de cerâmica** obtido em 14 de Março de 2012 de: [www.bikudo.com/.../ceramic\\_disc\\_capacitor.html](http://www.bikudo.com/.../ceramic_disc_capacitor.html)
16. **Condensador de Mica** obtido em 14 de Março de 2012 de: <http://www.directindustry.es/fabricante-industrial/condensador-mica-77777.html>
17. **Condensador eletrolítico de Tântalo** obtido em 16 de Março de 2012 de: <http://br.mouser.com/Search/ProductDetail.aspx?qs=XCGTXYAD7q0jKSIVKhatVg%3D%3D>
18. **Condensador eletrolítico de Alumínio** obtido em 16 de Março de 2012 de: <http://iber-store.com/condensadores/25781-condensador-electrolitico-de-aluminio.html>
19. **Condensador eletroquímico de dupla camada** obtido em 16 de Março de 2012 de: <http://ultracapacitor.co.kr/ultracapacitor/introduction.html>
20. S.M. Cardonne, P. Kumar, C.A. Michaluk, H.D. Schwartz, **Tantalum and its alloys**, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials 13 (1995) 187-194.
21. J.S. Yoon, B. I. Kim, **Characteristics and production of tantalum powders for solid-electrolyte capacitors**, Journal of Power Sources 164 (2007) 959-963.
22. A. Rodrigues. **O Bem Material – Tântalo**, obtido em 22 de Março de 2012 de <https://sistemas.dnrm.gov.br/>

23. N. N. Greenwood e A. Earnshaw, ***Chemistry of the Elements***, Pergamon Press, Oxford, 1984.
24. **Tântalo** obtido em 22 de Março de 2012 de <http://pt.wikipedia.org/wiki/T%C3%A2ntalo>
25. M.A. Hunter, Journal of Metals 5 (1953) 130-132.
26. M. Baba, R. O. Suzuki, ***Dielectric properties of Tantalum powder with broccoli-like morphology***, Journal of Alloys and Compounds 392 (2005) 225-230.
27. I. Park, T.H. Okabe, Y. Waseda, ***Tantalum powder production by magnesiothermic reduction of TaCl<sub>5</sub> through an electronically mediated reaction (EMR)***, Journal of alloys and compounds 280 (1998) 265-272.
28. T. Balaji, R. Govindaiah, M. K. Sharma, Y. Purushotham, A. Kumar, T. L. Prakash, ***Sintering and electrical properties of tantalum anodes for capacitor applications***, Materials Letters 56 (2002) 560 – 563.
29. C.W. Blake, US Patent no 1,710,806 (1929).
30. H.F. Haring, R.L. Taylor, US Patent no 3,166,693 (1965).
31. K. S. Jang, B. Moon, E. Ju Oh, H. Lee, ***Characteristics of tantalum electrolytic capacitors using soluble polypyrrole electrolyte***, Journal of Power Sources 124 (2003) 338-342.
32. J. Pavelka, J. Sikula, P.Vasina, V.Sedlakova, M.Tacano, S. Hashiguchi. ***Noise and transport characterisation of tantalum capacitors***, Microelectronics Reliability 42 (2002) 841-847.
33. J. Gill, Technical ***Information – Basic Tantalum Capacitor Technology*** Avx Ltd: [www.avx.com/docs/techinfo/bsctant.pdf](http://www.avx.com/docs/techinfo/bsctant.pdf)

34. **Esquema de um Condensador Eletrolítico de Tântalo** obtido em 26 de Março de 2012 de: [www.hitachi-aic.com/.../tantal/m\\_chip.html](http://www.hitachi-aic.com/.../tantal/m_chip.html)
35. J. D. Prymak, KEMET Electronics Corp, **New Capacitores in Power Supply Applications**, IEEE Industry Applications Society Annual Meeting, 1998
36. P. Chang, H. Liu, **Structures of tantalum pentoxide thin films formed by reactive sputtering of Ta metal**, Thin Solid Films 258 (1995) 56-63.
37. C. Chaneliere, J. L. Autran, R.A.B. Devine, B. Balland, **Tantalum pentoxide ( $Ta_2O_5$ ) thin films advanced dielectric applications**, Reports: A Review Journal, Materials Science and Engineering, R22 (1998) 269 – 322.
38. KEMET Electronics, comunicação privada.
39. D. Dias, P.A. Carvalho, A.C. Ferro, W. Lohwasser,  **$MnO_2$  counter-electrode structure in Ta capacitors: A TEM study**, Acta Materialia 53 (2005) 4723 – 4732.
40. I.Horacek, T. Zednicek, T.Karnik, J. Petrzilek, P. Jacisko, P. Gregorova, **High CV Tantalum Capacitors – Challenges and Limitations** Avx Ltd: [www.avx.com/docs/techinfo/highcvtant.pdf](http://www.avx.com/docs/techinfo/highcvtant.pdf)
41. A.Dehti, W. Wondrak, Y. Ousten, Y. Danto, **High temperature reliability testing of aluminum and tantalum electrolytic capacitors**, Microelectronics Reliability 42 (2002) 835 –840.
42. **Tantalum Capacitors** KEMET. Obtido em 30 de Março de 2012 de <http://www.kemet.com>
43. A. R. West, **Solid State Chemistry and its Applications**, John Wiley & Sons, Chichester, 1987.
44. **Representação da Lei de Bragg** obtido em 30 de Março de 2012 de: <http://www.ebah.com.br/content/ABAAAA-CgAH/identificacao-minerais>

45. R.J. Borg, G.J. Dienes, **The Physical Chemistry of Solids**, Academic Press, 1992.
46. H. P. Klug, L. E. Alexander, **X-Ray Diffraction Procedures: for Polycrystalline and Amorphous Materials**, 2ª ed., John Wiley & Sons, New York, 1974.
47. F.A Cotton, G. Wilkinson, **Basic Inorganic Chemistry**, 3ª ed., John Wiley & Sons, New York,, 1995.
48. A. K. Cheetham, P. Day, **Solid State Chemistry : Techniques**, Clarendon Press, Oxford, 1987.
49. P.W.Atkins, **Physical Chemistry**, 5ª ed, Oxford University Press, Oxford, 1994.
50. J. Figueiredo, F. Râmoa Ribeiro **Catálise Heterogénea**, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1989, 2ªed. 2007
51. S.J. Gregg, K.S.W. Sing, **Adsorption, Surface Area and Porosity**, 2ª Ed., Academic Press, New York, 1982.
52. K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquérol, T. Siemieniowska, **Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with special Reference to the Determination of surface Area and Porosity**, Pure and Applied Chemistry, 57(1985) 603-619.
53. M. M. L. Ribeiro Carrott, **Physisorption of Gases by Solids: Fundamentals , Theories and Methods for the Textural Characterisation of Catalysts**, em Catalysis from Theory to Application, Eds. J. L. Figueiredo, M. M. Pereira e J. Faria, Imprensa da Universidade de Coimbra, 2008, cap. 4, pp 83 – 105.
54. M. Ribeiro Carrott, Apontamentos de disciplina: **Adsorção em Materiais Nanoporosos** – Mestrado em Química, Universidade de Évora, 2009.
55. J. Rouquérol, D. Avnir, C.W. Fairbridge, D.H. Everett, J.H. Haynes, N. Pernicone, J.D.F. Ramsay, K.S.W. Sing, K.K. Unger, **IUPAC-Recommendations for the Characterization of Porous Solids**, Pure and Applied Chemistry, 66 (1994) 1739-

1758.

56. F. Rouquerol, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, ***Adsorption by Powders & Porous Solids***, Academic Press, Londres, 1999.
57. R. Chang, ***Química***, 5ª ed., McGraw-Hill de Portugal, 1994.
58. M. J. Moura, M. M. Figueiredo, ***Aplicação das Técnicas de Picnometria de Gás e de Porosimetria de Mercúrio à Caracterização da Madeira de *E. globulus****, Silva Lusitana 10(2): 207-216, Lisboa – Portugal, obtido em 26 de Março de 2012 de [www.scielo.oces.mctes.pt/pdf/slu/v10n2/10n2a07.pdf](http://www.scielo.oces.mctes.pt/pdf/slu/v10n2/10n2a07.pdf)
59. “***Powder Diffraction File***”, International Centre for Diffraction Data, 2001.